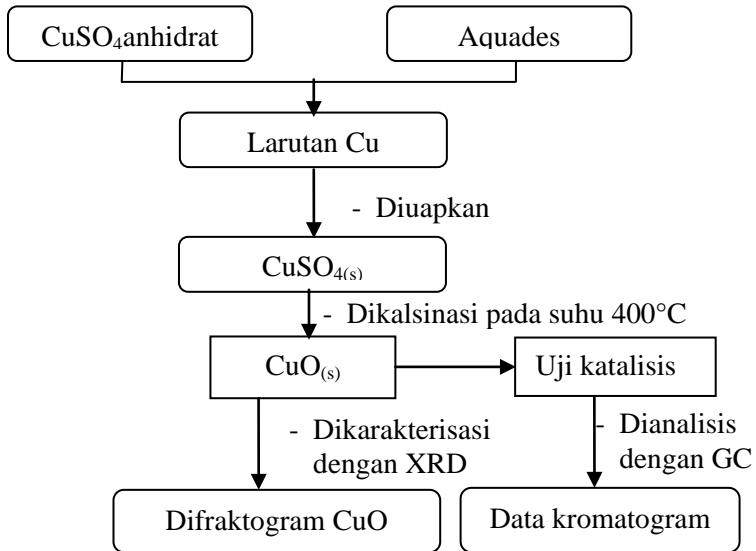


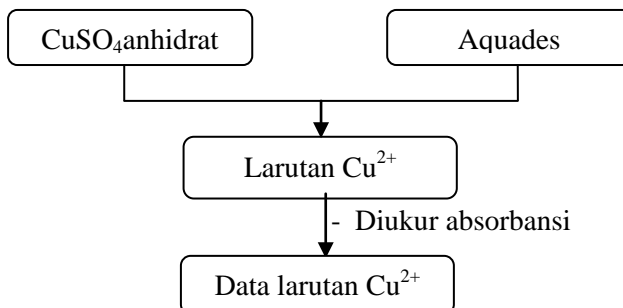
LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

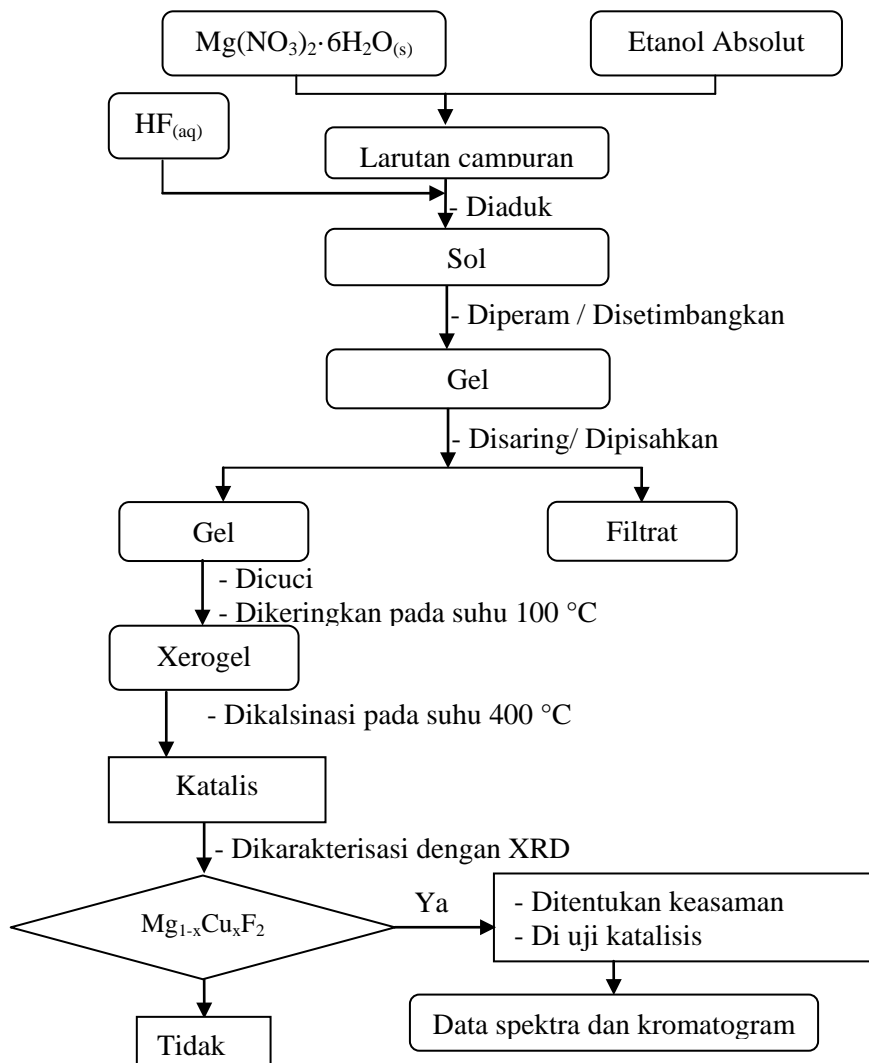
1. Preparasi CuO



2. Larutan induk Cu^{2+}

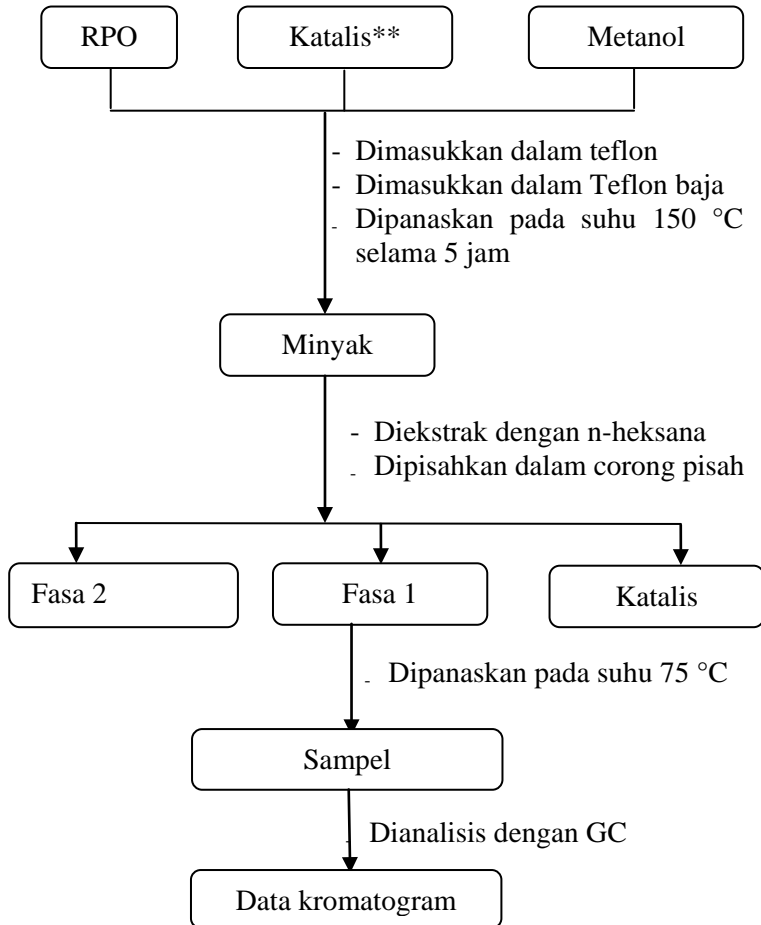


3. Preparasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$



*) Jumlah larutan CuSO_4 yang ditambahkan sesuai jumlah mol variasi (0,25; 0,5; 0,1; dan 0,15 mol)

5. Uji katalisis



**Katalis = CuO dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,10$ dan $0,15$ mol)

3. CuO

80-1916	Quality: C	CuO
CAS Number:		Copper Oxide
Molecular Weight: 79.55		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)
Volume(CD): 81.50		Ref: Asbink, S., Waskowska, A., J. Phys.: Condens. Matter, 3, 8173 (1991)
Dx: 6.493 Dm:		
Sys: Monoclinic		
Lattice: End-centered		
S.G.: Cc [9]		
Cell Parameters:		
a: 4.632 b: 3.428 c: 5.137		
α : β : γ : 99.546°		
I/Cor: 3.88		
Rad: CuK α		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
Step: calculated		
ICSD #: 083757		
Non-Ambient Temperature		

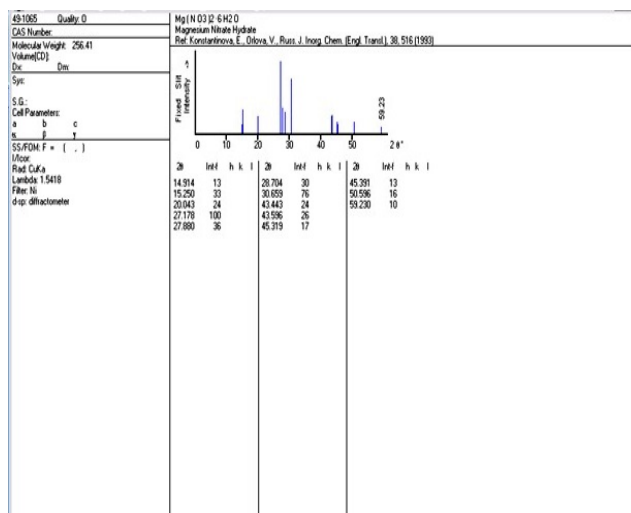
2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
32.476	72	1	1	0	65.723	134	0	2	2	80.050	18	2	0	4
35.495	954	1	1	1	66.144	135	3	1	1	82.228	39	3	1	3
38.686	999	1	1	1	67.848	84	1	1	3	82.973	34	2	2	2
38.891	286	2	0	0	68.009	146	2	2	0	83.490	32	3	1	2
46.193	20	1	1	2	68.789	4	2	2	1	83.490	32	4	0	0
48.659	280	2	0	2	71.574	3	3	1	2	86.404	13	2	0	2
51.313	13	1	1	2	72.320	59	3	1	1	86.617	7	2	2	3
53.407	86	0	2	0	72.864	3	2	2	1	87.904	1	1	1	4
56.642	8	0	2	1	74.923	50	0	0	4	87.904	1	1	3	0
58.250	135	2	0	2	75.129	76	2	2	2	89.633	44	7	3	1
61.458	182	1	1	3	79.634	2	0	2	3					

4. CuSO₄

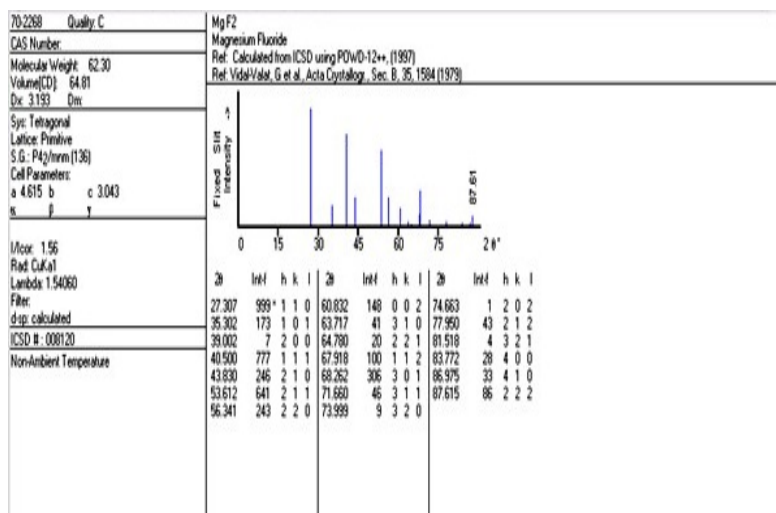
01-1081 (Deleted)	a: Cu S O4
CAS Number:	Copper Sulfate Oxide
Molecular Weight: 159.60	Ref: Hanson et al., Anal. Chem., 10, 475 (1938)
Volume(CD): 271.10	
Dx: 3.919 Dm: 3.650	
Sys: Orthorhombic	
Lattice: Primitive	
S.G.: Pnma [62]	
Cell Parameters:	
a: 8.39 b: 6.69 c: 4.83	
α : β : γ :	
SS/FOM: F25=4(0.045,129)	
I/Cor:	
Rad: MoK α	
Lambda: 0.709	
Filter: ZrO2	
dSp:	
Mineral Name:	
Chalcocyanite, syn	

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
9.684	53	2	0	0	23.107	33	2	2	2	31.901	1	6	2	0
10.277	3	0	1	1	24.511	9	4	2	1	33.224	1	3	4	2
11.462	53	1	1	1	25.931	13	1	0	3	34.072	3	6	0	2
15.553	100	2	2	0	26.442	8	1	4	1	34.966	1	3	3	3
16.917	40	0	0	2	28.105	1	4	3	1	35.909	3	4	4	2
17.655	9	2	2	1	28.707	27	1	2	3	37.601	4	7	2	1
19.626	5	2	0	2	29.336	3	6	0	0	38.696	4	3	4	3
20.317	3	4	1	0	29.771	11	5	0	2					
20.841	12	3	2	1	31.401	3	4	4	0					

5. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

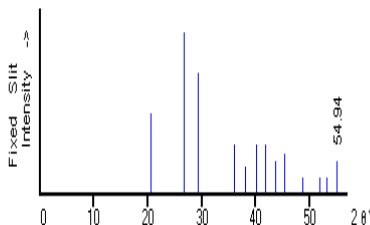


6. MgF_2



7. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

19-0765	Quality: I	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
CAS Number:	10377-60-3	Magnesium Nitrate
Molecular Weight:	148.31	Ref: Weigel, Imelk, Prettre, Bull. Soc. Chim. Fr., 2600 (1964)
Volume[CD]:	418.01	
Dx:	Dm:	
Sys: Cubic		
S.G.:		
Cell Parameters:		
a	b	c
α	β	γ
SS/FOM:	F13=13(0.057, 18)	
I/Cor:		
Rad:		
Lambda:		
Filter:		
d-sp:		

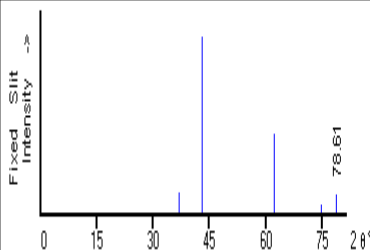


2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
20.542	50	1	1	1	40.040	30	3	1	1	51.909	10	3	3	0
26.667	100	2	1	0	41.784	30	2	2	2	53.210	10	3	3	1
29.257	75	2	1	1	43.692	20	3	2	0	54.935	20	4	2	0
36.040	30	3	0	0	45.305	25	3	2	1					
38.100	16	3	1	0	48.650	10	4	0	0					

8. MgO

78-0430	Quality: C	MgO
CAS Number:		Magnesium Oxide
Molecular Weight: 40.30		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 74.74		Ref: Schmah, N.G., Eikerling, G.F., Z. Phys. Chem. Neue Folge. (Wiesbaden), 62, 268 (1968)
Dx: 3.582	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 4.212	b	c
α	β	γ
I/Cor: 3.04		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 061325		

2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l
36.932	116	1	1	1	42.906	999	2	0	0	46.75	50	3	1	1
										62.294	451	2	2	0
										74.675				
										78.614	110	2	2	2



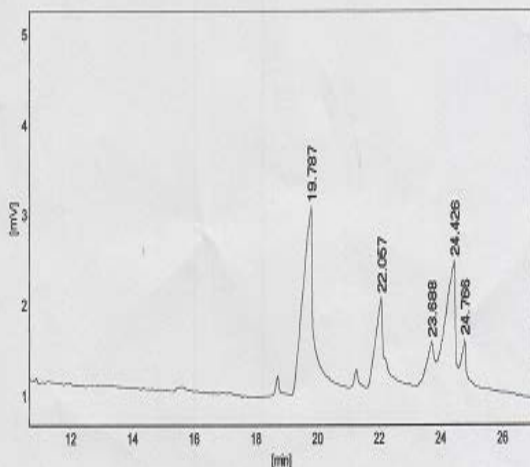
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
36.332	116	1	1	1	62.294	451	2	2	0	78.614	110	2	2	2
42.906	999	2	0	0	74.675	50	3	1	1					

LAMPIRAN C : DATA KROMATOGRAFI GAS

7. Metil ester dengan katalis CuO

Instrument Condition:

Inst. Model: GC7900, Equip. Code: Sampel CuO
 Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2
 Inlet: QP, Temp=250.0C
 Column: Wide Capillary
 Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV'S]	Area%	Type
1	Methyl Palmitat	19.787	2042	52776	45.68951	BB
2		22.057	959	19035	16.47884	BB
3		23.688	435	7031	6.08649	BV
4		24.426	1358	30612	26.50184	VV
5		24.766	502	6057	5.24331	VB
Total:			5296	115511	98.99998	

8. Metil ester dengan $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$

Instrument Condition:

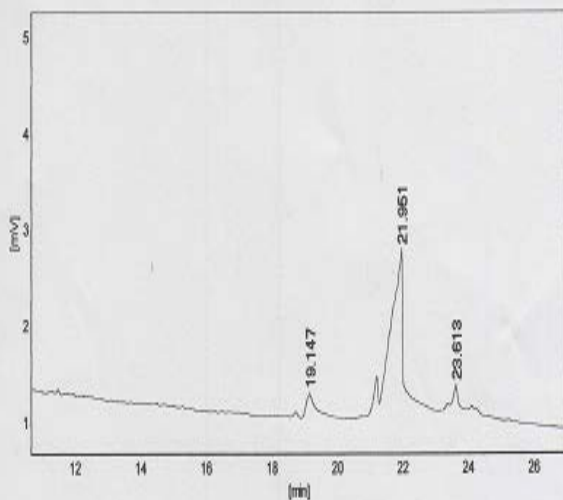
Inst Model: GC7900, Equip.Code: Sampel Cu 0.025 mol

Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2

Inlet: QIP, Temp=250.0C

Column: Wide Capillary

Over: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		19.147	246	5573	11.86443	BB
2		21.951	1607	38688	82.35820	BB
3		23.613	237	2714	5.77737	BB
Total:			2090	46975	100.00000	

9. Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$

Instrument Condition:

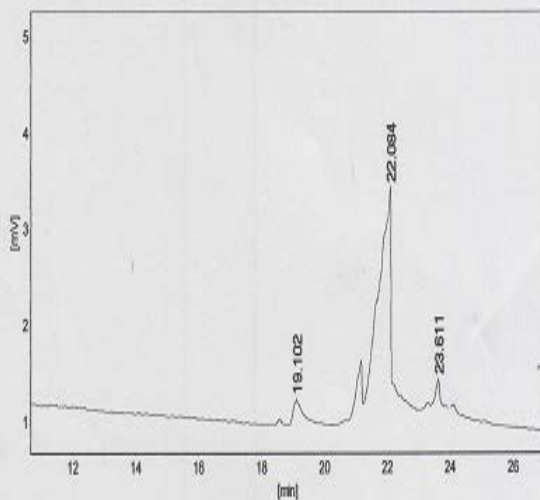
Inst. Model: GC7900; Equip. Code: Sampel Cu 0.025 mol

Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2

Inlet: O/P, Temp=250.0C

Column: Wide Capillary

Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		19.102	243	5061	7.87100	BB
2		22.084	2157	55737	86.67626	BB
3		23.611	281	3506	5.45274	BB
Total:			2681	64304	100.00000	

9. Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$

Instrument Condition:

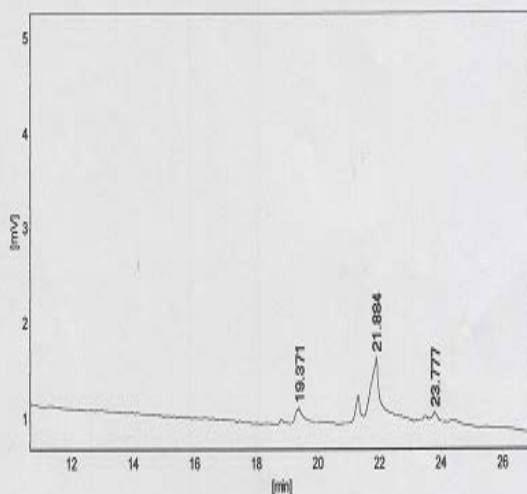
Inst Model: GC7800, Equip.Code: Sampel Cu 0.10 mol

Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2

Inlet: QIP, Temp=250.0C

Column: Wide Capillary

Over: 150C(2min)->(10C/min,220C(2min))->(5C/min,250C(10min))



General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		19.371	143	2651	13.33439	BB
2	*Methyl	21.884	642	15893	79.95585	BB
3		23.777	78	1334	6.70976	BB
Total:			863	19878	100.00000	

10. Metil ester dengan $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$

Instrument Condition:

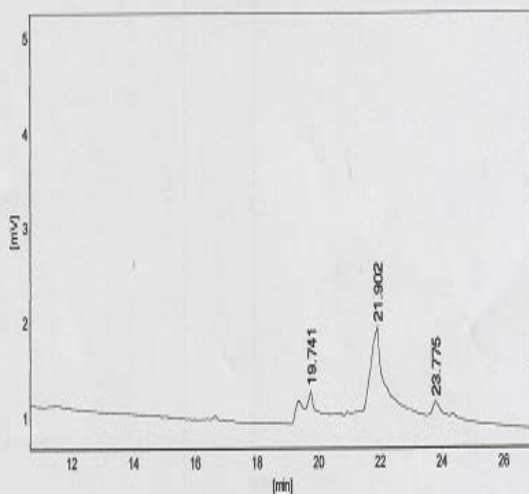
Inst. Model: GC7900; Equip Code: Sampel Cu 0.15 mol

Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2

Inlet: O/P, Temp=250.0C

Column: Wide Capillary

Over: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]

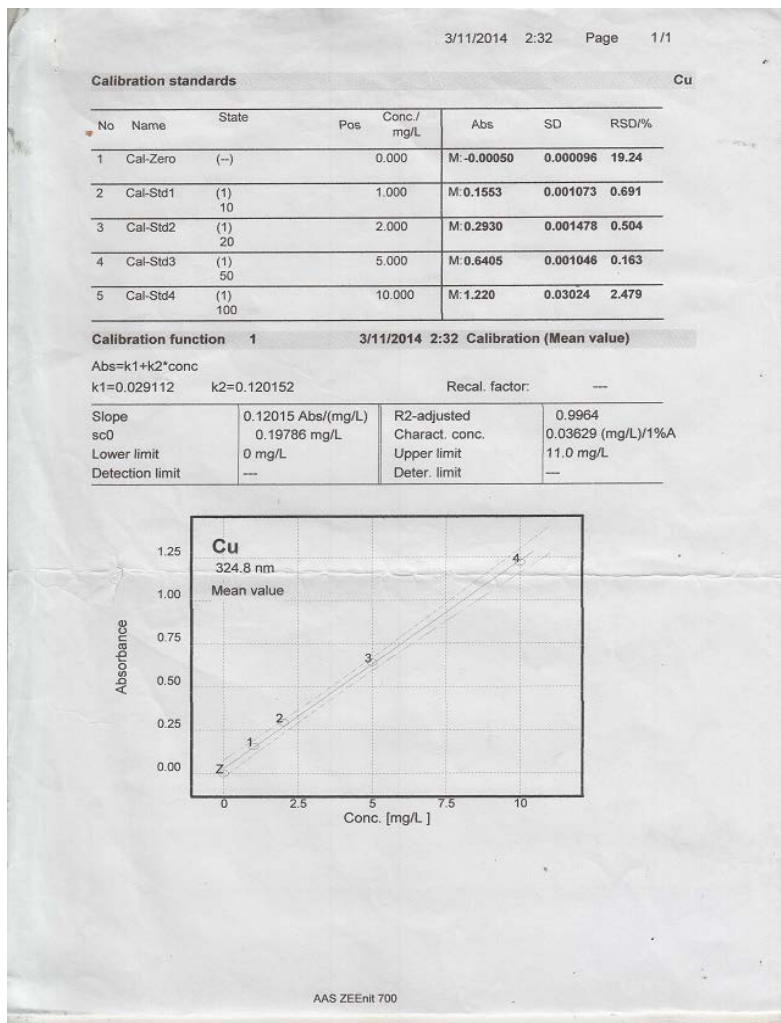


General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*s]	Area%	Type
1	Methyl Palmitat	19.741	272	7019	21.15784	BB
2		21.902	868	23995	72.32412	BB
3		23.775	135	2162	6.51804	BB
Total:			1275	33176	100.00001	

LAMPIRAN D : HASIL AAS LARUTAN Cu^{2+}

Hasil AAS larutan Cu^{2+}



Sample table: Means of abs./emis. values Rep. mean

Cu

No	Name	Pos	Peak area			Peak height		
			Abs	SD	RSD/%	Abs	SD	RSD/%
4	Sample	4	0.7892					
5	Sample	5	0.8368					
6	Sample	6	0.7920					

Sample table: Concentration/content

Cu

Batch:

Customer order:

Sample ID/Fixed:

A: analysed sample O: original sample

No	Name	Pos	weight/g SV/mL	ASDF Pre-DF	Conc.	A: mg/L		Cl	SD	RSD/%	Rem
						O: mg/L					
4	Sample	4		1.000	A:	6.326	0.7170				
					O:	6.326	0.7170				
5	Sample	5		1.000	A:	6.722	0.7275				
					O:	6.722	0.7275				
6	Sample	6		1.000	A:	6.350	0.7176				
					O:	6.350	0.7176				

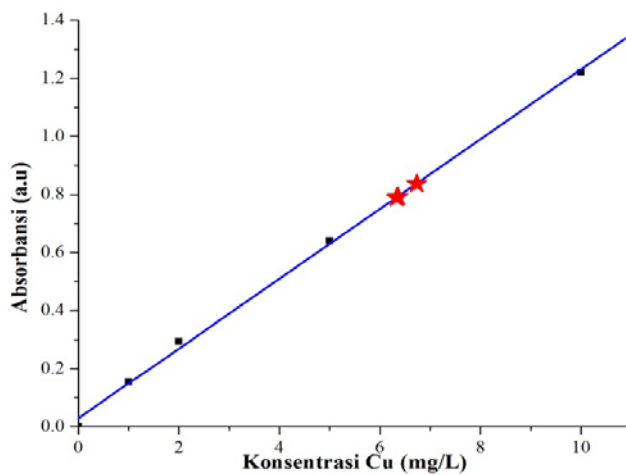
LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI

1. Kurva kalibrasi AAS larutan Cu^{2+}

Tabel E.1 Data kalibrasi

Konsentrasi (mg/mL)	Absorbansi (a.u)
0	-0,0005
1	0,1553
2	0,2930
5	0,6405
10	1,2200

Kurva Kalibrasi



Gambar 1. Kurva kalibrasi larutan Cu^{2+}

Tabel E.2 Data Sampel

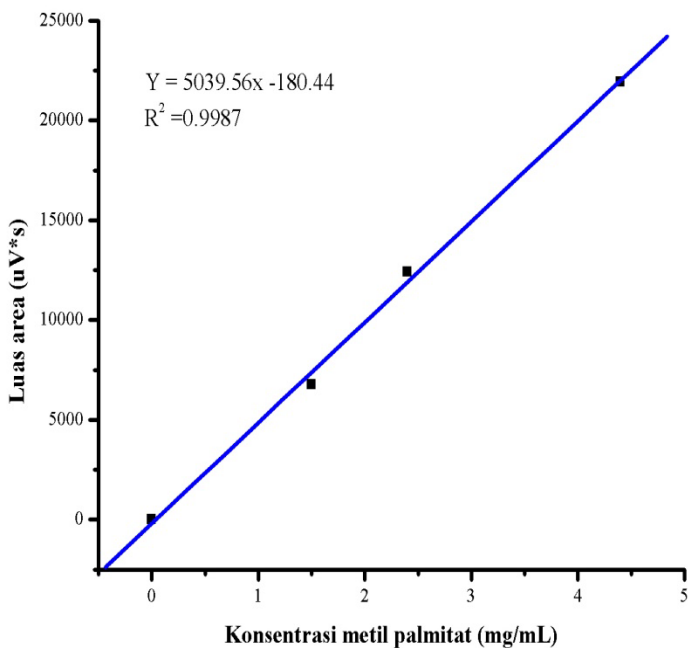
x	Absorbansi (a.u)	Konsentrasi (mg/mL)
1	0,7892	6,236
2	0,8368	6,722
3	0,7920	6,350

2. Kurva kalibrasi standard metil palmitat

Tabel E.3 Data konsentrasi dan luas area standard metil palmitat

Konsentrasi (mg/mL)	Luas Area
1,5	6759,00
2,4	12416,40
4,4	21931,22

Kurva kalibrasi Palmitat



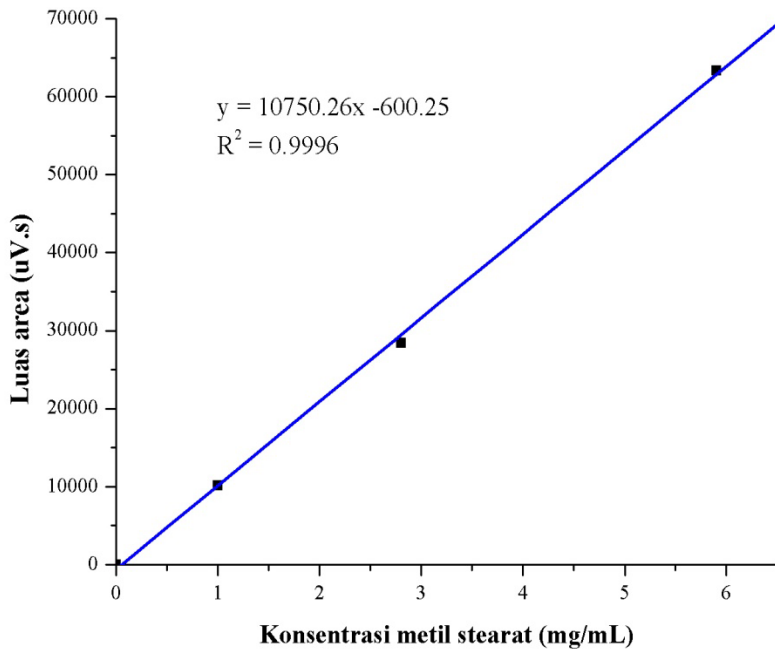
Gambar 2. Kurva kalibrasi standard palmitat

3. Kurva kalibrasi standard metil stearat

Tabel E.4 Data konsentrasi dan luas area standard metil palmitat

Konsentrasi (mg/mL)	Luas area
1,0	10132,00
2,8	28386,55
5,9	63358,02

Kurva kalibrasi stearat



Gambar 3. Kurva kalibrasi standard metil stearat

LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

1. Perhitungan konsentrasi Larutan Cu^{2+}

- Total kebutuhan CuSO_4 anhidrat adalah 0,5845 g sesuai dengan perhitungan stokiometri. Jika ditambahkan 2 molekul air maka menjadi 0,7160 g.
- Jika pada variasi 0,15 mol dibutuhkan pelarutan dengan aquades 1 mL, maka untuk variasi 0,25; 0,05; dan 0,1 dibutuhkan 1 mL (karena variasi 0,15 setengah dari total massakeseluruhan). Sehingga total yang dibutuhkan 2 mL.
- Karena kelarutan CuSO_4 besarnya 243 g/L, maka CuSO_4 dilarutkan dalam labu ukur 25 mL.
- Hasil pengukuran dengan AAS adalah 6,326; 6,350; dan 6,722.

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{6,326 + 6,350}{2} \\ &= 6,338 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

- Konsentrasi sebenarnya :

$$\begin{aligned}V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ 0,02 \text{ mL} \times M_1 &= 250 \text{ mL} \times 6,338 \text{ ppm} \\ M_1 &= 79225 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

2. Perhitungan kebutuhan Prekursor

Kebutuhan untuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ adalah sebesar 0,75 gram. Sehingga jumlah mol prekursor untuk masing-masing katalis doping berbeda. Kebutuhan jumlah mol masing-masing katalis ditampilkan dalam Tabel F.1.

Tabel F.1. Kebutuhan mol katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

Katalis	Mr (g/mol)	Mol katalis (mol)
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	63,28	0,01
$\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$	64,26	0,01
$\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$	66,22	0,01
$\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$	68,19	0,01

Untuk menentukan massa relatif molekul dapat dilakukan dengan cara sebagai berikut :

Misalkan untuk katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$

$$\begin{aligned}
 \text{Mr} &= (0,9 \times \text{Ar Mg}) + (0,1 \times \text{Ar Cu}) + (2 \times \text{Ar F}) \\
 &= (0,9 \times 24,31) + (0,1 \times 63,55) + (2 \times 18,99) \\
 &= 66,22 \text{ gram/mol}
 \end{aligned}$$

Sedangkan mol katalis dapat ditentukan dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned}
 \text{mol katalis} &= \frac{0,75 \text{ gram}}{66,22 \text{ gram / mol}} \\
 &= 0,01 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

2.1 Perhitungan kebutuhan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kebutuhan prekursor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dapat ditentukan dengan persamaan berikut ini :

$$\text{Massa Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mol Mg}^{2+} \times \text{mol katalis} \times \text{Mr Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Jika diketahui Mr $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adalah 256,3 g/mol, maka untuk menentukan jumlah prekursor $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pada katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$ adalah sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Massa Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= (0,9 \times 0,1) \text{ mol} \times 256,3 \text{ g/mol} \\ &= 2,61 \text{ gram}\end{aligned}$$

Perhitungan ini juga berlaku pada variasi doping mol Cu yang lain.

2.2 Perhitungan kebutuhan larutan induk Cu^{2+}

Untuk menentukan kebutuhan larutan induk Cu^{2+} , pertama ditentukan terlebih dahulu massa Cu yang dibutuhkan. Massa logam Cu dapat ditentukan dengan cara sebagai berikut :

Misalkan untuk katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$

$$\begin{aligned}\text{Massa Cu}^{2+} \text{ dalam katalis} &= \text{mol Cu}^{2+} \times \text{Ar Cu} \\ &= 0,9 \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 6,35 \text{ gram}\end{aligned}$$

Jadi, dalam 1 mol katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$ terdapat 6,35 gram Cu^{2+} . Jika jumlah mol katalis 0,01 mol, maka jumlah Cu^{2+} yang diperlukan adalah sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{massa Cu}^{2+} &= \frac{\text{Jumlah mol katalis}}{\text{Katalis dalam 1 mol}} \times \text{massa Cu}^{2+} \text{ dalam katalis} \\ &= \frac{0,0113 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times 6,35 \text{ gram} \\ &= 0,0719 \text{ gram} \\ &= 71,9 \text{ mg}\end{aligned}$$

Jika konsentrasi larutan Cu^{2+} adalah 79225 mg/L = 79,225 mg/mL (artinya terdapat 79,225 mg Cu^{2+} didalam larutan Cu^{2+}),

maka Cu^{2+} dalam bentuk larutan dapat ditentukan sebagai berikut :

$$\text{Larutan Cu}^{2+} = \frac{\text{massa Cu yang diambil (mg)}}{\text{massa Cu dalam 1 mL larutan Cu}^{2+}} \times 1 \text{ mL}$$

$$= \frac{71,9 \text{ mg}}{79,225 \text{ mg}} \times 1 \text{ mL}$$

$$= 0,91 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Cu} &= \frac{0,75 \text{ g}}{\text{Mr Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2} \\ &= \frac{0,75 \text{ g}}{63,28 \text{ g/mol}} \\ &= 0,012 \text{ mol} \end{aligned}$$

Perhitungan ini juga berlaku pada variasi doping mol Cu yang lain.

Kebutuhan HF dapat dihitung secara stoikiometri sehingga didapatkan volume HF sebesar 13, 11 mL (dibulatkan 13,2 mL). Karena dibutuhkan HF berlebih maka untuk semua jumlah mol doping dibuat sama yaitu 13,2 mL HF

Kebutuhan etanol dapat dihitung secara stoikiometri sehingga didapatkan volume etanol sebesar 5,8 mL. Karena dibutuhkan etanol berlebih maka untuk semua jumlah mol doping dibuat sama yaitu 6 mL etanol.

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah prekursor yang dibutuhkan dalam sintesis katalis doping $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ disajikan dalam tabel F.2.

Tabel F.2 Jumlah Kebutuhan Prekursor untuk Masing -Masing Jumlah mol Doping

Sampel	Jumlah Kebutuhan		
	Mg(NO ₃)·6H ₂ O (gram)	CuSO ₄ ·2H ₂ O (gram)	Larutan Induk Cu ²⁺ (mL)
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F ₂	2,96	0,02	0,24
Mg _{0,95} Cu _{0,05} F ₂	2,84	0,04	0,47
Mg _{0,90} Cu _{0,1} F ₂	2,61	0,07	0,91
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F ₂	2,39	0,10	1,32

3. Perhitungan konversi metil palmitat

Tabel F.3 Data perhitungan konversi metil palmitat

Sampel	Massa ME (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi injek (mg/mL)	Luas area palmitat (a.u)	ISTD
CuO	2310	5070	19,46	4678,57	7413
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F ₂	3920	5070	20,15	2133,02	7413
Mg _{0,95} Cu _{0,05} F ₂	3280	5010	21,07	1527,01	7413
Mg _{0,9} Cu _{0,1} F ₂	3830	5050	20,32	2829,07	7413
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F ₂	3670	5060	21,07	5396,60	7413

- Dari kurva kalibrasi metil palmitat pada lampiran E, didapatkan persamaan regresi linier $y = 5039,57x - 180,44$.
- X merupakan konsentrasi palmitat dan nilai y merupakan luas area palmitat sehingga dapat dihitung konsentrasi masing masing sampel dengan cara sebagai berikut :

Contoh : Sampel $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$

$$\begin{aligned}\text{Konsentrasi palmitat (x)} &= \frac{1527,00 + 180,44}{5039,57} \\ &= 0,33 \text{ mg / mL}\end{aligned}$$

- Konsentrasi palmitat yang telah diketahui dapat digunakan untuk menentukan massa metil palmitat dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Massa palmitat dalam palmitat} &= \frac{0,34 \text{ mg / mL} \times 3,280 \text{ mg}}{21,07 \text{ mg / mL}} \\ &= 52,74 \text{ mg}\end{aligned}$$

- Setelah itu dihitung jumlah palmitat dalam minyak RPO (*refined Palm Oil*). Dalam minyak nabati terdapat 44% metil palmitat sehingga untuk menentukan jumlah metil palmitat dalam RPO dapat dilakukan dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned}\text{Jumlah palmitat dalam RPO} &= 44\% \times \text{massa RPO (mg)} \\ &= 44\% \times 5010 \text{ mg} \\ &= 2204,4 \text{ mg}\end{aligned}$$

- Maka konversi (%) dapat dihitung dengan cara

$$\begin{aligned}\text{Konversi (\%)} &= \frac{52,74 \text{ mg}}{2204,4 \text{ mg}} \times 100\% \\ &= 2,39 \%\end{aligned}$$

Konsentrasi Palmitat (mg/mL)	Konversi Palmitat (mg)	Jml. palmitat dlm RPO (mg)	Konversi palmitat (%)
0,96	114,45	2230,8	5,13
0,45	89,31	2230,8	4,00
0,34	52,74	2204,4	2,39
0,59	112,56	2222,0	5,06
1,11	192,76	2226,4	8,66

2. Perhitungan konversi metil stearat

Tabel F.4 Data perhitungan konversi metil palmitat

Sampel	Massa ME (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi injek (mg/ml)	Luas area stearat	ISTD
CuO	2310	5070	19,46	12069,99	32700
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F ₂	3920	5070	20,15	5389,45	32700
Mg _{0,95} Cu _{0,05} F ₂	3280	5010	21,07	4803,27	32700
Mg _{0,9} Cu _{0,1} F ₂	3830	5050	20,32	6413,94	32700
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F ₂	3670	5060	21,07	7226,96	32700

- Dari kurva kalibrasi metil stearat pada lampiran E, didapatkan persamaan regresi linier $y = 10750,26x - 600,25$.
- X merupakan konsentrasi stearat dan nilai y merupakan luas area stearat sehingga dapat dihitung konsentrasi masing masing sampel dengan cara sebagai berikut :

Contoh : Sampel Mg_{0,95}Cu_{0,05}F₂

$$\text{Konsentrasi stearat (x)} = \frac{5389,45 + 600,25}{10750,26}$$

$$= 0,56 \text{ mg / mL}$$

- Konsentrasi stearat yang telah diketahui dapat digunakan untuk menentukan konversi metil stearat dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Massa stearat dalam sampel} &= \frac{0,56 \text{ mg / mL} \times 3280 \text{ mg}}{21.07 \text{ mg}} \\ &= 108,39 \text{ mg} \end{aligned}$$

- Setelah itu dihitung jumlah stearat dalam minyak RPO (*refined Palm Oil*). Dalam minyak nabati terdapat 44% metil stearat sehingga untuk menentukan jumlah metil stearat dalam RPO dapat dilakukan dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Jumlah stearat dalam RPO} &= 4,5\% \times \text{massa RPO (mg)} \\ &= 4,5\% \times 5010 \text{ mg} \\ &= 228,15 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Konversi (\%)} &= \frac{108,39 \text{ mg}}{228,15 \text{ mg}} \times 100\% \\ &= 47,51 \% \end{aligned}$$

Konsentrasi Stearat (mg/mL)	Massa Stearat dalam sampel (mg)	Jml. stearat dlm RPO (mg)	Konversi stearat (%)
1,18	139,91	228,15	61,32
0,56	108,39	228,15	47,51
0,50	78,25	225,45	34,71
0,65	122,98	227,25	54,12
0,73	126,82	227,70	55,70

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

AKTIVITAS KATALIS $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ PADA REAKSI SINTESIS METIL ESTER DARI MINYAK KELAPA SAWIT

Nama : Luluk Masfiyah
NRP : 1410100048
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Pembimbing : Prof.Dr.rer.nat. Irmira Kris Murwani

Abstrak

Pada Penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis CuO , dan katalis doping $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,10; \text{ dan } 0,15$ mol) dengan metode sol-gel. Katalis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD), dan adsorpsi piridin-FTIR. Aktivitas katalitik katalis diuji pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. Hasil XRD menunjukkan bahwa katalis doping Cu dalam MgF_2 memiliki puncak difraktogram yang cocok dengan MgF_2 yaitu pada 2θ 27,3; 40,5; dan 53,6; 68,07°. Adanya pergeseran pada puncak katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ menunjukkan bahwa logam Cu telah berhasil terdoping dalam sistem MgF_2 . Semua katalis menunjukkan pita serapan sisi asam Brønsted maupun Lewis. Hasil konversi terbaik dari uji katalitik pada metil ester diperoleh dari katalis CuO dan $Mg_{0,85}Cu_{0,15}F_2$ yaitu 66,45 dan 64,35% .

Kata kunci : *CuO , Doping, $Mg_{1-x}Cu_xF_2$, Metil ester, Transesterifikasi*

ACTIVITY of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ CATALYST ON SYNTHESIS METHYL ESTER FROM PALM OIL

Name : Luluk Masfiyah
NRP : 1410100048
Advisor Lecture : Prof. Dr.rer.nat. Irmina Kris Murwani

ABSTRACT

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x=0,025$; $0,05$; $0,10$; and $0,15$) catalysts were synthesized by a sol-gel technique. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, and FT-IR pyridine adsorption method. The catalytic behavior of the samples were tested by transesterification of palm oil. The result of XRD pattern showed that match with the diffractogram peaks of MgF_2 standard. $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ catalyst have a Lewis and Brønsted acid from FT-IR spectra. The best results of catalytic testing were obtained by CuO and $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$ catalyst, the conversion is 66,45 and 64,35% respectively.

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

Preparasi CuO	57
Larutan induk Cu^{2+}	57
Preparasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$	58
Uji katalisis	59

LAMPIRAN B : DATABASE PDF

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	60
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	60
CuO	61
CuSO_4	61
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
MgF_2	62
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	63
MgO	63

LAMPIRAN C : DATA KROMATOGRAFI GAS

Standard metil palmitat 1,5 mg/mL	64
Standard metil palmitat 2,4 mg/mL	65
Standard metil palmitat 4,4 mg/mL	66
Standard metil stearat 1 mg/mL	67
Standard metil stearat 2,8 mg/mL	68
Standard metil stearat 5,9 mg/mL	69
Metil ester dengan katalis CuO	70
Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	71
Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$	72
Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$	73
Metil ester dengan katalis $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$	74

LAMPIRAN D : HASIL AAS LARUTAN Cu^{2+}

Hasil AAS larutan Cu^{2+}	75
------------------------------------	----

LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI

Kurva kalibrasi AAS larutan Cu^{2+}	77
Kurva kalibrasi standard metil palmitat	78
Kurva kalibrasi standard metil stearat	79

LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

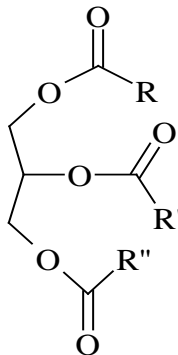
Perhitungan Konsentrasi Larutan Induk Cu^{2+}	80
Perhitungan Kebutuhan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Prekursor	81
Perhitungan kebutuhan larutan induk Cu^{2+}	82
Perhitungan konversi metil palmitat	84
Perhitungan konversi metil stearat	86

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit merupakan suatu minyak nabati yang diolah dari buah kelapa sawit. Minyak kelapa sawit atau minyak sayur yang biasa dikenal dengan trigliserida memiliki struktur kimia yang ditampilkan pada Gambar 2.1. Minyak sayur memiliki beberapa kelebihan, diantaranya terdapat hampir diseluruh dunia, dapat diperbaharui, dan ramah lingkungan (Zabeti dkk., 2009).



Gambar 2.1 Trigliserida

Salah satu jenis minyak kelapa sawit adalah *Refined Palm Oil* (RPO). *Refined Palm Oil* merupakan minyak yang dihasilkan dari daging buah kelapa sawit. Setiap minyak sayur memiliki kandungan beberapa jenis asam lemak. Minyak sayur dengan jenis yang berbeda memiliki kandungan jenis asam lemak yang berbeda pula (Helwani dkk., 2009). Asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa sawit (RPO) ditampilkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi asam lemak dalam minyak kelapa sawit (Silalahi dkk., 2011)

Asam lemak	Komposisi (%)
Palmitat	44,0
Oleat	39,2
Linoleat	10,1
Stearat	4,5
Myristat	1,1
Laurat	0,2
Lainnya	0,9

Minyak kelapa sawit merupakan lemak jenuh yang memiliki banyak kegunaan. Diantaranya sebagai nutrisi pakan ternak, bahan pupuk kompos, bahan industri sabun, kosmetik, dan industri makanan.

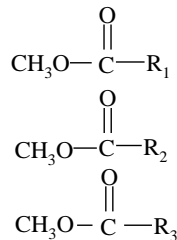
Salah satu jenis pemanfaatan minyak kelapa sawit saat ini adalah pengolahan minyak kelapa sawit menjadi metil ester atau biodiesel, karena metil ester merupakan salah satu sumber bahan bakar yang dapat diperbaharui.

2.2 Metil Ester

Metil ester merupakan senyawa ester yang dihasilkan dari asam lemak bebas yang direaksikan dengan metanol. Metil ester yang diproduksi dari minyak sayur memiliki beberapa keuntungan, diantaranya memiliki titik nyala yang tinggi, viskositas tinggi, *biodegradable*, dan ramah lingkungan (Zabeti dkk., 2009). Struktur molekul metil ester dapat dilihat pada Gambar 2.2.

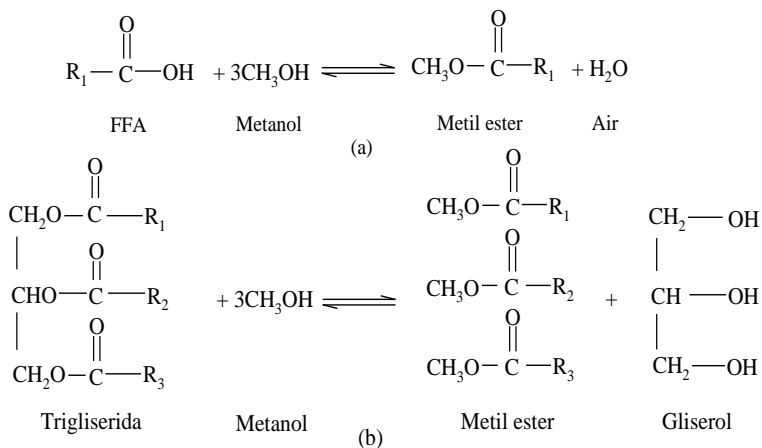
Metil ester memiliki gugus metil yang berikatan dengan gugus ester sehingga dinamakan metil ester. Metil ester dapat disintesis dengan beberapa cara, diantaranya esterifikasi, transesterifikasi, pirolisis dan *cracking temperature*. Namun, metode pirolisis dan *cracking temperature* memiliki kelemahan,

yaitu menghasilkan produk sisa yang tidak dapat didaur ulang (dikomersilkan) dan metodenya relatif sulit (Lam dkk., 2010).



Gambar 2.2 Struktur molekul metil ester (Lam dkk., 2010)

Pada umumnya metil ester disintesis dengan cara esterifikasi dan transesterifikasi seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.3. Sintesis metil ester melalui reaksi esterifikasi akan menghasilkan air, sedangkan melalui reaksi transesterifikasi, produk yang dihasilkan adalah gliserol. Reaksi esterifikasi terjadi jika kadar FFA (*Free Fatty Acid*) dalam sampel tinggi, sedangkan transesterifikasi terjadi jika kadar FFA dalam sampel rendah.

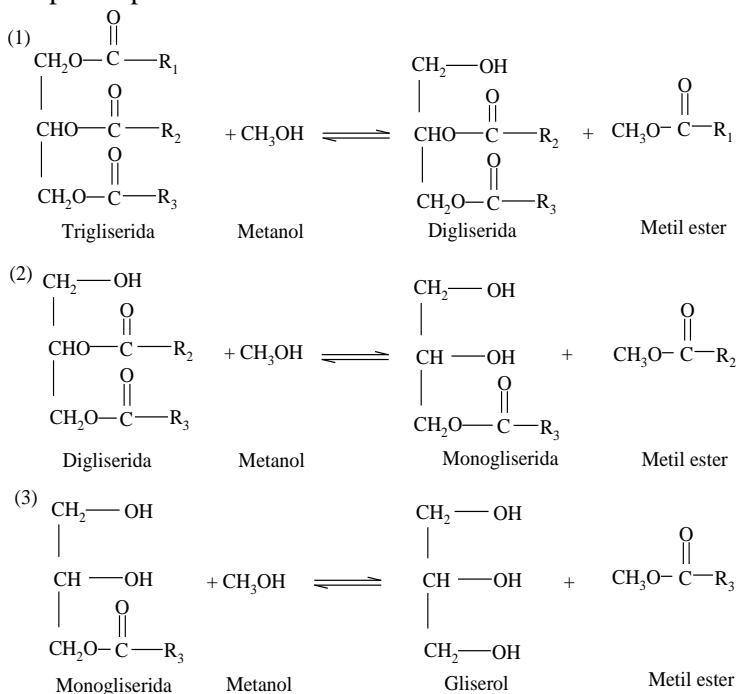


Gambar 2.3 (a) Sintesis metil ester melalui reaksi esterifikasi, dan (b) reaksi transesterifikasi

Pada penelitian ini, sintesis metil ester dilakukan dengan bahan baku RPO yang mempunyai kadar FFA rendah. Oleh karena itu dapat diperkirakan bahwa sistesis metil ester yang dilakukan pada penelitian ini melalui reaksi transesterifikasi.

2.3 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi trigliserida dengan metanol menghasilkan metil ester dan gliserol. Reaksi ini umumnya memerlukan minyak dengan kadar asam lemak bebas yang kecil (Atadashi dkk., 2013). Sintesis metil ester melalui reaksi transesterifikasi terjadi dalam 3 tahap seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Tahapan reaksi transesterifikasi pada sintesis metil ester.

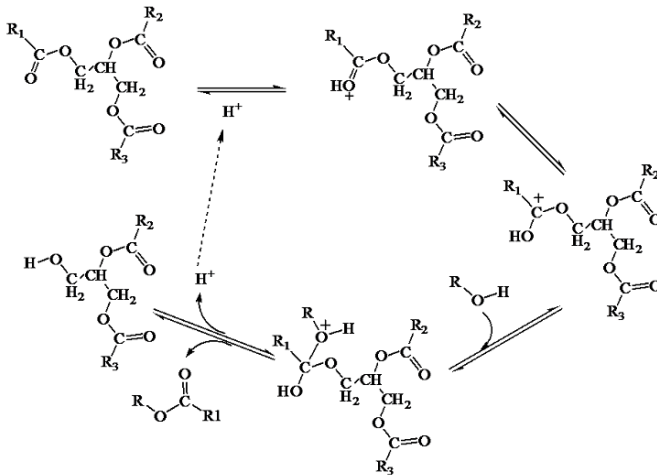
Tahap awal, trigliserida akan dikonversi membentuk digliserida, kemudian digliserida dikonversi membentuk monogliserida, selanjutnya monogliserida dikonversi menjadi metil ester dan gliserol (Guo dan Fang, 2011).

Sintesis metil ester dari minyak sayur dengan metanol melalui reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya :

- Jumlah metanol
Peningkatan jumlah metanol yang ditambahkan ke dalam rasio molar minyak, yield yang dihasilkan semakin banyak.
- Waktu reaksi
Yield metil ester dipengaruhi oleh waktu reaksi. Setiap reaksi memiliki waktu optimum yang berbeda-beda.
- Jumlah katalis
Peningkatan jumlah yield metil ester dapat terjadi dengan bertambahnya jumlah loading katalis.
- Suhu
Peningkatan suhu reaksi pada sintesis metil ester tidak mempengaruhi yield metil ester, karena metil ester memiliki memiliki waktu optimum tertentu.

(Aderemi dkk., 2009 ; Olutoye., 2013)

Secara umum, mekanisme transesterifikasi trigliserida dengan metanol melalui bantuan katalis ditampilkan pada Gambar 2.5. Pertama, gugus karbonil trigliserida diprotonasi pada permukaan katalis. Kemudian nukleofilik menyerang atom H dari metanol sehingga menyebabkan atom C pada gugus karbonil bermuatan positif yang disebut juga senyawa intermediet. Bentuk senyawa intermediet yang tidak stabil menyebabkan terjadinya perpindahan proton atau penataan ulang. Pada proses penataan ulang ini kemudian terjadi pemutusan ikatan antara C-O sehingga terbentuk senyawa metil ester dan alkohol (gliserol). Selain itu, katalis akan terbentuk kembali pada reaksi ini (Guo dan Fang, 2011).



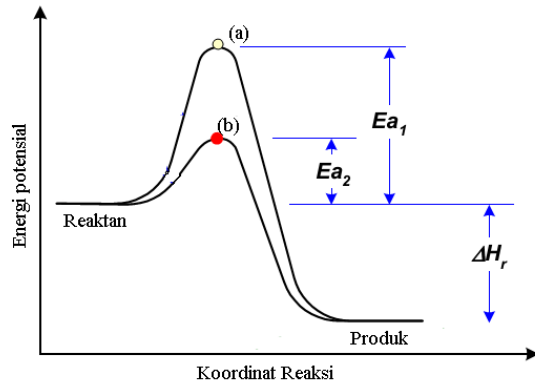
Gambar 2.5 Mekanisme transesterifikasi trigliserida dengan metanol melalui bantuan katalis asam, (Guo dan Fang, 2011).

Sintesis metil ester melalui reaksi transesterifikasi dapat dilakukan dengan penambahan katalis. Katalis yang digunakan dapat bersifat basa maupun asam. Jika katalis bersifat basa, maka besar kemungkinan terbentuknya sabun pada minyak sawit dengan kadar FFA (*Free Fatty Acid*) tinggi. Tidak terjadi demikian jika katalis yang digunakan bersifat asam.

2.4 Katalis

Katalis merupakan suatu substansi yang dapat mempercepat reaksi kimia, ikut bereaksi tetapi akan terbentuk kembali pada akhir reaksi. Katalis padat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasinya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6. Energi aktivasi reaksi adalah energi minimum yang diperlukan agar reaksi dapat berlangsung. Penurunan energi aktivasi disebabkan karena pembentukan alur atau mekanisme yang berbeda antara reaksi tanpa katalis dengan

reaksi yang menggunakan katalis (Atkins, 2010). Katalis tidak menggeser maupun mengubah kesetimbangan reaksi dan sifat termodinamika reaksi. Katalis hanya mempengaruhi sifat kinetika reaksi (Atkins dkk., 2006).



Gambar 2.6 (a) Reaksi tanpa katalis, dan (b) reaksi dengan katalis (Atkins, 2006)

Katalis yang baik harus mempunyai aktivitas dan kestabilan yang tinggi. Tetapi yang terpenting adalah selektivitasnya, dimana kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan dalam jumlah banyak selama reaksi terjadi (Murzin dan Salmi, 2005).

Berdasarkan fasanya, katalis dibedakan menjadi dua, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

2.4.1 Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa sama dengan pelarutnya. Katalis homogen mempunyai aktivitas dan selektivitas yang tinggi, tidak mudah terkontaminasi, dan mudah dioperasikan. Tetapi katalis homogen sulit dipisahkan dari campuran reaktan dan tidak stabil pada suhu tinggi. Dalam perkembangannya, katalis homogen dibedakan menjadi tiga, yaitu

katalis fasa gas, katalis Asam-Basa, dan Katalis Logam Transisi (Murzin dan Salmi, 2005).

Katalis homogen bersifat asam maupun basa dapat digunakan untuk katalisis metil ester dari minyak kelapa sawit. Katalis homogen bersifat asam yang pernah dilakukan adalah asam sulfat (H_2SO_4) dan asam klorida (Othman dkk., 2009), sedangkan katalis homogen bersifat basa yang pernah dilakukan adalah Natrium hidroksida (NaOH) dan Kalium hidroksida (KOH) (Chouhan dkk., 2011). Penelitian menunjukkan bahwa katalis homogen asam lebih baik dibandingkan katalis homogen basa, karena minyak yang mengandung kadar asam lemak yang tinggi, metal ester yang terkonversi sedikit dan sebagian besar terkonversi menjadi sabun (Helwani dkk., 2009). Reaksi dengan bantuan katalis homogen menghasilkan produk kualitas rendah dan proses destilasi dan pemurniannya membutuhkan waktu yang cukup lama (Lam dkk., 2010).

Katalis homogen memiliki banyak kelemahan dalam proses katalisis. Menurut Lam dkk. (2010) katalis heterogen lebih menguntungkan dibandingkan dengan katalis homogen, karena katalis heterogen dapat *recovery*, konversinya cukup tinggi, tidak sensitif terhadap air, dan cukup murah.

2.4.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang fasanya berbeda dengan pelarutnya. Umumnya, katalis berupa fasa padatan dan pereaksi berupa fasa gas atau cair. Hampir 90% dari semua proses industri menggunakan bantuan katalis heterogen. Katalis heterogen banyak digunakan karena katalis heterogen mudah dipisahkan dari produknya, tahan lama, mudah didaur ulang, stabil pada temperatur tinggi, dan mudah disiapkan dalam bentuk pellet (Murzin dan Salmi, 2005).

Penggunaan katalis heterogen memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan katalis homogen pada proses katalisis metil ester karena katalis heterogen dapat toleransi terhadap air

dan kadar asam lemak yang tinggi (Endalew dkk., 2011). Katalis heterogen asam maupun basa dapat digunakan untuk sintesis metil ester. Katalis heterogen basa yang pernah digunakan dalam penelitian antara lain Zirkonium oksida (ZrO_2), Titanium Oksida (TiO_2), CaO , Zeolit, dan masih banyak lagi (Lam dkk., 2010). Namun, pada katalis heterogen basa dapat menimbulkan reaksi penyabunan (saponifikasi) sehingga pembentukan metil ester menjadi lebih kecil (Helwani dkk., 2009).

Katalis heterogen asam memiliki kelebihan dibandingkan katalis heterogen basa karena katalis heterogen asam tidak menghasilkan reaksi saponifikasi atau tidak sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas, proses reaksi berjalan secara simultan, mudah dipisahkan. Selain itu, katalis heterogen dapat *direcovery*, dan mengurangi masalah korosi meskipun memiliki sisi asam (Lam dkk., 2010).

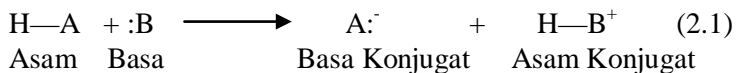
Kinerja katalis dalam reaksi pembentukan metil ester yang dipengaruhi oleh sifat keasaman, baik sifat asam Lewis maupun sifat asam Brønsted Lowry.

2.5 Teori Asam-Basa

2.7.1 Teori Brønsted-Lowry

Teori asam basa Brønsted-Lowry mendefinisikan keasaman berdasarkan ion hidrogen (H^+) atau protonnya.

Menurut teori Brønsted-Lowry, asam adalah senyawa yang dapat menyumbangkan atau memberikan proton yaitu ion H^+ ke senyawa lain. Sedangkan basa adalah senyawa yang dapat menerima proton yaitu ion H^+ seperti yang ditampilkan pada persamaan reaksi 2.1.

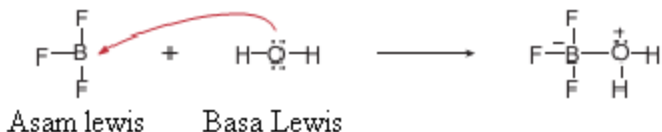


Berdasarkan definisi Brønsted-Lowry, senyawa yang mempunyai hidrogen potensial berperan sebagai asam. Suatu asam dan basa harus dapat menunjukkan reaksi transfer proton, karena asam tidak dapat mendonorkan protonnya tanpa basa yang dapat menerima proton dari asam tersebut. Oleh karena itu, reaksi Asam-Basa ini sering disebut reaksi transfer proton (Bruice, 2003)

Senyawa yang kehilangan proton disebut basa konjugat, sedangkan senyawa yang menerima proton disebut asam konjugat. Pada contoh reaksi diatas, A^- adalah basa konjugat dari $H-A$, sedangkan $H-B^+$ adalah asam konjugat dari $:B$ (Bruice, 2003).

2.7.2 Teori Lewis

Menurut teori Asam Basa Lewis, asam adalah senyawa yang dapat menerima pasangan elektron dan basa adalah senyawa yang dapat memberikan pasangan elektron. Basa Lewis mendonorkan pasangan elektron kepada molekul yang mempunyai orbital kosong. Mekanisme teori asam-basa Lewis ditampilkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Mekanisme umum teori Lewis (Smith, 2008)

Teori asam basa Lewis lebih luas cakupannya dibandingkan dengan asam basa Brønsted-Lowry karena asam basa Lewis tidak terbatas pada senyawa yang mendonorkan proton saja. Tetapi berdasarkan teori Lewis, senyawa yang memiliki orbital kosong, yang dapat menerima pasangan elektron dapat dikatakan sebagai asam. Adanya teori Lewis ini, definisi

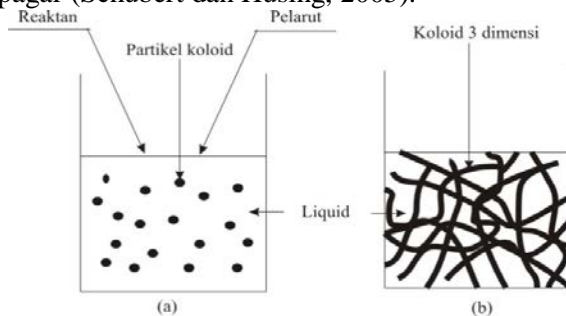
reaksi asam basa bergeser dari reaksi ion ke pembentukan ikatan (Bruce, 2003).

Selain dipengaruhi oleh sifat Asam-Basa, metode sistesis katalis yang tepat juga mempengaruhi aktivitas katalis. Pada penelitian ini katalis yang digunakan untuk reaksi pembentukan metil ester disintesis dengan metode sol gel. Metode ini dipilih karena penambahan logam ke dalam katalis lebih mudah dilakukan.

2.6 Metode Sol-Gel

Proses sol-gel dapat didiskripsikan sebagai proses pembentukan oksida-oksida melalui reaksi polikondensasi dari molekul prekursor dalam media cair, atau juga proses pembentukan material melalui sol, gelasi, dan akhirnya terpisah dari pelarut (Schubert dan Husing, 2005).

Pada metode sol-gel, sebelum terbentuk padatan, tahapan-tahapan yang dilalui terlebih dahulu adalah pembentukan sol kemudian gel seperti pada Gambar 2.8. Sol merupakan suspensi stabil yang terdispersi padat, sedangkan gel merupakan partikel-partikel yang membentuk suatu jaringan polimer, berbentuk padat tapi masih mengandung air dan kenyal. Dalam gel, sistem dibuat oleh partikel koloid yang mengalami penggandengan. Gel terbentuk oleh cabang-cabang polimer yang saling berikatan seperti pagar (Schubert dan Husing, 2005).



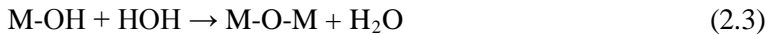
Gambar 2.8 (a) Sol, dan (b) Gel (Widodo, 2010)

Reaksi yang terjadi pada metode sol-gel adalah reaksi hidrolisis dan kondensasi. Prekursor yang digunakan adalah alkoksida. Jika prekursor yang digunakan alkoksida maka pelarut yang digunakan biasanya alkohol, karena alkohol bereaksi dengan air. Selain itu, alkoksida juga dapat mengontrol reaksi kondensasi dan hidrolisis. Secara umum, reaksi hidrolisis dan kondensasi pada metode sol-gel adalah sebagai berikut :

Hidrolisis



Kondensasi



Widodo melaporkan bahwa polimerasi pada sol-gel terjadi dalam tiga tahap, yaitu polimerisasi monomer-monomer membentuk partikel, penumbuhan partikel, dan pengikatan partikel membentuk rantai, kemudian jaringan yang terbentuk diperpanjang dalam medium cairan, mengental menjadi gel, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Widodo, 2010).

Metode sol-gel sering digunakan karena hasil yang diperoleh memiliki homogenitas yang tinggi, temperatur yang digunakan rendah, pencemaran rendah, kemurniaan tinggi, fase pemisahan cepat, kristalisasi cepat. Tetapi metode sol-gel juga mempunyai kelemahan yaitu material yang digunakan cukup mahal, residu butir-butir halus, dan waktu proses yang cukup lama (Widodo, 2010).

Suatu katalis dapat ditingkatkan kinerjanya melalui penambahan logam. Penambahan logam dapat dilakukan dengan cara memasukkan logam ke dalam sistem katalis yang disebut dengan doping logam dalam katalis.

2.7 Katalis doping

Doping adalah salah satu cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan keasamaan katalis. Katalis doping merupakan katalis yang struktur molekulnya dimasuki oleh zat dopant (Schubert dan Husing, 2005). Pada umumnya dopant berupa logam. Doping katalis dapat dilakukan dengan cara memasukkan logam dan prekursor lainnya secara bersamaan, kemudian dikontakkan dalam jangka waktu tertentu lalu dikeringkan. Pada metode doping fasa aktif katalis diperoleh sebagai suatu fasa padatan baru. Sintesis katalis menggunakan sistem doping memiliki kestabilan yang baik sehingga dapat memperbaiki aktivitas dan selektivitasnya (Amorim dkk., 1999).

Pada penelitian sebelumnya, pernah dilakukan doping logam Cu dalam sistem CeO_2 yang dilakukan oleh Dziembaj dkk. (2011). Dalam penelitian menyebutkan bahwa doping Cu dalam sistem CeO_2 dapat meningkatkan aktivitas katalisis.

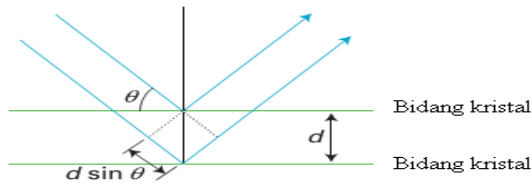
Katalis yang telah selesai disintesis, dapat dikarakterisasi struktur kristalnya dengan X-ray Diffraction (XRD) dan ditentukan sifat keasamannya dengan piridin-FTIR.

2.8 Karakterisasi katalis dengan XRD

Karakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD) merupakan suatu teknik karakterisasi yang dapat digunakan untuk mengetahui struktur kristal suatu katalis (Rayalu dkk., 2005).

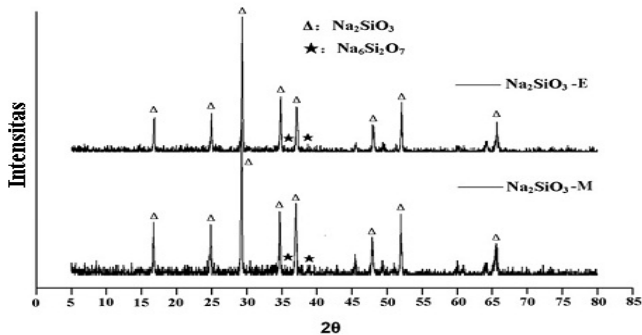
Difraksi merupakan gangguan antar gelombang-gelombang yang terjadi karena suatu objek. Sinar-X dipantulkan oleh bidang kristal dengan sudut seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Jika hamburan ekuivalen dengan bidang atom yang berdekatan dan dipisahkan pada jarak d , maka sudut pantul dapat ditentukan dengan persamaan Bragg pada persamaan

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.5)$$



Gambar 2.9 Difraksi sinar-X pada bidang kristal

dimana d adalah jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan, θ yang menyatakan sudut radiasi sinar X, λ adalah panjang gelombang (nm) dan n adalah urutan pantulan (Atkins dkk., 2010).

Gambar 2.10 Hasil Difraktogram dari Na_2SiO_3 , (Guo dkk., 2013)

$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{Intensitas katalis}}{\text{Intensitas s tan dard}} \times 100\% \quad (2.6)$$

Contoh hasil karakterisasi dengan XRD ditampilkan pada Gambar 2.10. XRD juga dapat digunakan untuk mengetahui kristalinitas katalis. Suatu katalis dapat ditentukan kristalinitasnya melalui persamaan 2.1.

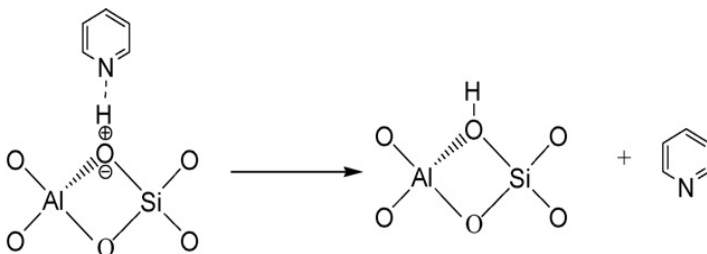
2.9 Adsorpsi piridin-FTIR untuk penentuan keasaman

Adsorpsi Piridin-FTIR dapat digunakan untuk menentukan keasaman suatu katalis. Piridin dipilih sebagai probe karena piridin lebih stabil dan selektif, tingkat adsorbsinya besar,

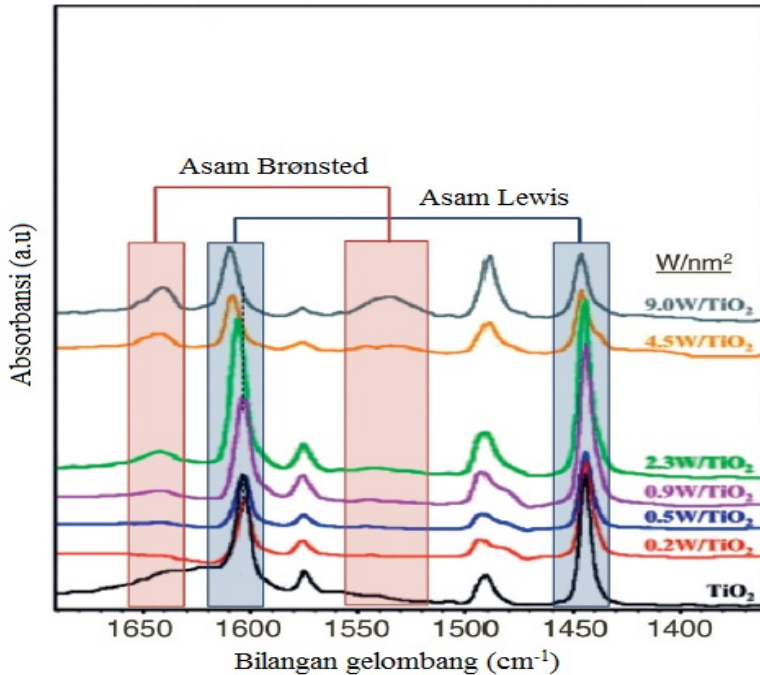
dan sensitif terhadap sisi asam Lewis dan Brønsted (Selli dan Forni, 1999).

Piridin merupakan *probe* yang bersifat basa dan teradsorpsi pada situs asam. Semakin banyak piridin yang teradsorpsi, intensitas yang dimunculkan akan lebih banyak. Pada prinsipnya, karakterisasi sifat asam pada permukaan katalis dengan analisis piridin-FTIR dilakukan melalui pengukuran perubahan intensitas dan frekuensi dari molekul *probe*, yaitu setelah piridin diadsorpsi oleh gugus fungsi yang berhubungan pada permukaan katalis. Molekul piridin dapat berinteraksi dengan sisi asam katalis karena piridin mempunyai pasangan elektron bebas pada atom nitrogen yang tersedia untuk didonorkan ke sisi asam Lewis dari katalis, sedangkan sisi asam Brønsted terbentuk ketika terjadi donor proton dari katalis terhadap piridin (Berhault dkk., 1998).

Interaksi antara piridin dan padatan katalis ditampilkan pada Gambar 2.10. PyL merupakan piridin yang teradsorpsi pada sisi Lewis, dan ion piridinium (PyH^+) adalah piridin yang teradsorpsi pada sisi Brønsted. Sisi asam Brønsted dapat ditemukan pada pita serapan antara 1630 dan 1540 cm^{-1} , dan sisi asam Lewis dapat ditemukan pada pita serapan 1455 - 1450 dan 1600 cm^{-1} . Pada pita serapan 1490 cm^{-1} adalah gabungan dari sisi Brønsted maupun Lewis (Viera dkk., 2013).



Gambar 2.11 Interaksi piridin dengan katalis ZSM-5, (Jin dan Li, 2008)



Gambar 2.12 Spectra piridin-FTIR pada WO_x/TiO_2 , (Zaera, 2014)

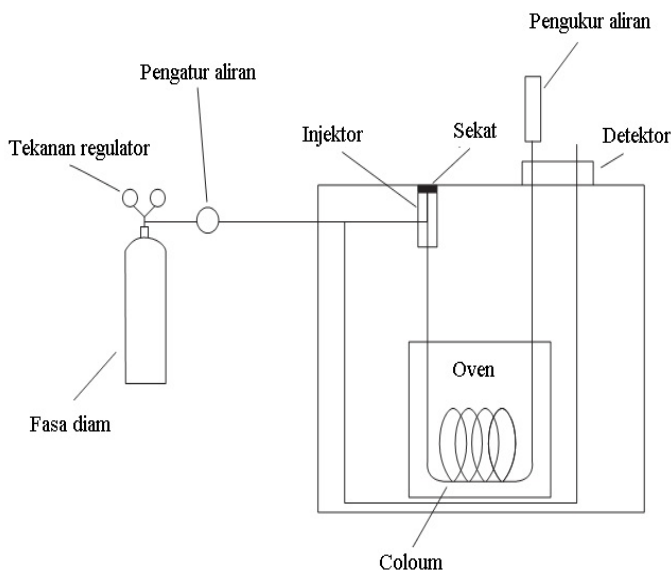
Contoh spektra hasil piridin-FTIR ditampilkan pada Gambar 2.11. Spektra tersebut merupakan spektra dari katalis WO_x/TiO_2 . Katalis WO_x/TiO_2 memiliki sisi Brønsted pada bilangan gelombang 1535 dan 1649 cm^{-1} , dan sisi Lewis pada bilangan gelombang 1444 dan 1640 cm^{-1} .

2.10 Kromatografi gas

Kromatografi gas adalah suatu alat yang dapat mengidentifikasi secara kuantitatif senyawa organik yang bersifat volatil dan semi volatil dalam suatu campuran.

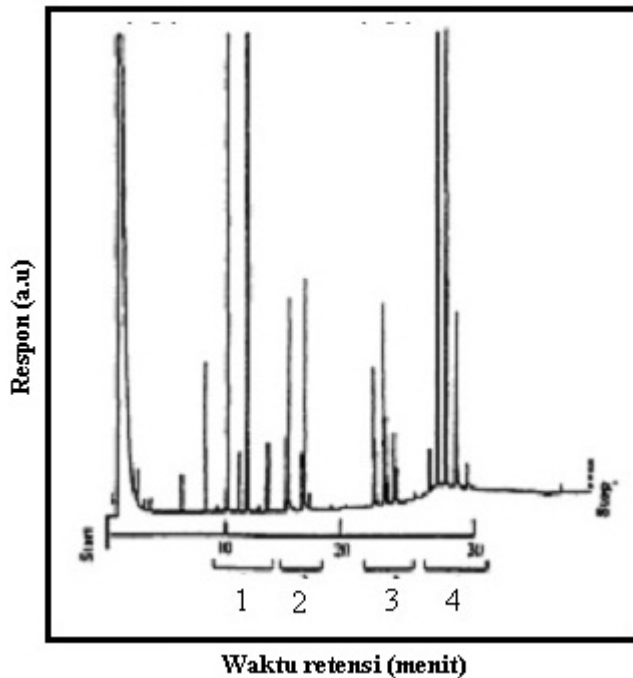
Pada kromatografi melibatkan pelewatan campuran yang mampu terlarut di dalam "fasa gerak" melewati fasa diam, untuk memisahkan analit yang dikehendaki dari molekul-molekul lain

dalam campuran, serta untuk mengisolasi analit tersebut. Prinsip utama dari gas kromatografi adalah pemisahan substansi berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi, akibat perbedaan rasio distribusi masing-masing substansi antara dua fasa tak saling campur yang bersinggungan. Fasa yang dimaksud adalah fasa gerak (*mobile phase*) bisa cair atau gas dan fasa diam (*stationary phase*) bisa cair atau padat. Pada Gambar 2.12 merupakan gambaran dari instrument kromatografi gas.



Gambar 2.13 Skema instrument kromatografi gas

Komponen yang punya interaksi lebih lemah dengan fasa diam akan lebih cepat keluarnya, dibanding dengan komponen-komponen yang memiliki interaksi lebih kuat dengan fasa diamnya. Komponen yang mempunyai interaksi lebih kuat dengan fasa diam mengakibatkan komponen tersebut akan tertahan lebih lama dalam kolom yang dilaluinya, akibatnya keluar lebih akhir (Harvey, 2000).



Gambar 2.14 Kromatogram hasil analisis kromatografi gas, (May, 2004)

Contoh kromatogram hasil analisis kromatografi gas ditampilkan pada Gambar 2.13. Kromatogram tersebut merupakan hasil analisis campuran yang terdiri dari metil ester, monogliserida, digliserida, dan trigliserida.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan x merupakan jumlah mol Cu yang didoping dalam katalis. Variasi x adalah 0,025; 0,5; 0,10; dan 0,15. Hasil sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD (*X-ray Diffraction*), metode adsorpsi piridin-FTIR untuk penentuan keasaman, dan metode adsorpsi gas nitrogen untuk pengukuran luas permukaan. Selain itu, dilakukan juga uji aktivitas katalisis dengan reaksi sintesis Metil Ester dari minyak RPO (*Refined Palm Oil*).

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang diperlukan dalam penelitian ini adalah peralatan kimia dari gelas maupun polietilena, *stirrer*, *magnetic stirrer*, *sentrifuge*, neraca analitik, oven, *furnace*, reaktor baja, dan reaktor teflon. Instrumen yang digunakan adalah AAS (*Atomic Absorption spectroscopy*) HITACHI Z-2000, difraktometer sinar-X Philips, Spektroskopi Inframerah Fourier Transform (FTIR) 8400S Shimadzu, Adsorpsi N_2 HITACHI Z-2000, dan kromatografi gas (GC) 7900 kode HP-88 detektor FID.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), etanol absolut (Merck, 99,9%), HF (Merck, 40%), CuSO_4 anhidrat (Merck, 99%), Aquades, piridin (Merck, 99,5%), minyak kelapa sawit jenis RPO (*Refined Palm Oil*), metanol (Merck, 99,9%), n-heksana (Merck, 99%), standar metil palmitat (Merck, 99%), standar metil stearat (Merck, 99%), standar metil heptadekanoat (Merck, 99%).

3.2 Preparasi katalis

3.2.1 Preparasi CuO

Sintesis katalis CuO dilakukan dengan cara pelarutan serbuk prekursor CuSO_4 anhidrat dengan aquades. Kemudian larutan diuapkan hingga air habis dan didapatkan padatan kembali. Kemudian padatan digerus hingga halus dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam.

3.2.2 Pembuatan larutan Cu^{2+}

Larutan Cu^{2+} merupakan larutan induk logam yang digunakan untuk doping dalam katalis. Larutan induk Cu^{2+} dibuat dari padatan (serbuk) CuSO_4 anhidrat yang dilarutkan dalam aquades. Konsentrasi Cu dalam larutan ditentukan dengan AAS.

3.2.3 Sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

Sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dilakukan sesuai dengan metode yang pernah dilakukan oleh Murwani dkk. (2004). Sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ diawali dengan pencampuran padatan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cu dari larutan induk dan etanol absolut. Komposisi prekursor ditentukan dalam perhitungan stokiometri. Larutan campuran diaduk dengan stirer lalu ditambahkan HF tetes demi tetes hingga terbentuk sol. Sol yang terbentuk diaduk terus-menerus hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk kemudian diperam (*aging*) pada suhu kamar. Gel yang telah diperam, selanjutnya didekantasi dan dicuci dengan aquades. Kemudian gel dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 400°C .

3.3 Karakterisasi katalis

3.3.1 Karakterisasi dengan XRD

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Katalis yang akan dikarakterisasi dengan XRD,

dihaluskan terlebih dahulu dengan mortar agat kemudian diletakkan pada sampel holder dan diratakan. Sumber sinar yang digunakan adalah radiasi sinar CuK α dengan panjang gelombang 1,54 Å. pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar 20-80° dengan interval 0,05°. Difraktogram sinar-X hasil analisis dibandingkan dengan standard dari program PCPDFWIN *database JCPDS-International Centre for Diffraction Data* Tahun 2001.

3.3.2 Penentuan keasaman katalis dengan metode adsorpsi piridin-FTIR

Keasaman katalis dapat ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Sebanyak 70 mg katalis dimasukkan ke dalam pipa kaca yang disumbat dengan glass wool pada kedua ujungnya. Sebelum ditetesi piridin, katalis dialiri gas nitrogen dan dipanaskan pada suhu 150 °C selama 15 menit. Setelah itu, katalis ditetesi dengan piridin sebanyak 60 μ L dan dipanaskan pada suhu 150 °C selama 3 jam. Selanjutnya, katalis didiamkan pada suhu kamar dan dianalisis dengan piridin-FTIR.

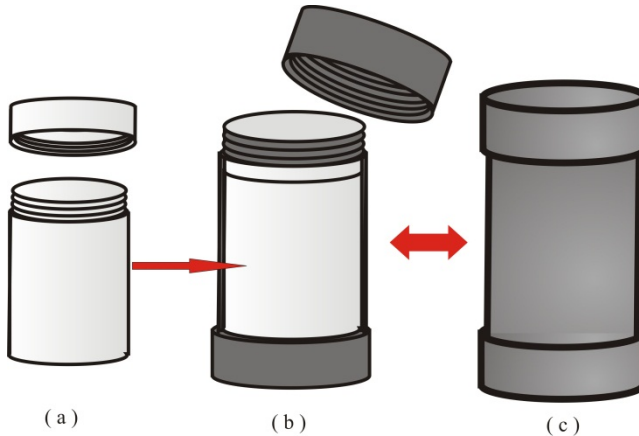
3.4 Uji katalis

3.4.1 Sintesis Metil Ester

Katalis hasil sintesis, diuji aktivitasnya dengan reaksi sintesis metil ester dari minyak RPO. Sintesis metil ester dilakukan dengan metode dan kondisi optimum yang pernah dilakukan oleh Siddiq (2014). Sintesis metil ester dimulai dengan pencampuran minyak RPO, katalis, dan metanol dalam reaktor teflon. Reaktor ditutup rapat kemudian dimasukkan ke dalam reaktor baja seperti yang ditampilkan pada Gambar 3.1.

Perbandingan mol minyak dan metanol adalah 1:15 dan Jumlah katalis yang dimasukkan adalah 3% dari jumlah minyak yang direaksikan. Reaktor baja yang telah tertutup rapat dipanaskan pada suhu 150 °C. Setelah reaksi berjalan selama 5 jam, teflon diangkat dan dibiarkan dingin. Kemudian produk

(Metil ester) diekstrak dengan n-heksana dalam corong pisah. Metil ester hasil sintesis dianalisis dengan kromatografi gas (GC).



Gambar 3.1 Reaktor Batch untuk sintesis metil ester. (a) Reaktor teflon, (b) Reaktor teflon dalam reaktor baja, (c) Reaktor baja.

3.4.2 Analisis Metil Ester

Metil ester yang telah diekstraksi, selanjutnya dipekatkan pada suhu 75°C . Kemudian metil ester dianalisis dengan kromatografi gas (GC) dengan kondisi sebagai berikut :

Tipe alat : GC 7900 HP-88

Detektor : FID, suhu 250°C

Inlet : CIP, suhu 250°C

Kolom : $15\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,2\text{ }\mu\text{m}$

Oven : 80°C (2 menit) \rightarrow $[10^{\circ}\text{C}/\text{menit}, 230^{\circ}\text{C}$ (5 menit)]

Analisis metil ester dilakukan dengan cara 20-30 mg metil ester dilarutkan ke dalam 1 mL n-heksana, lalu ditambahkan dengan standart internal metil heptadekanoat. Sampel telah siap analisis, disuntikkan pada GC menggunakan jarum suntik mikroliter.

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Jumlah massa awal} - \text{Jumlah massa akhir}}{\text{Jumlah massa mula} - \text{mula}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Konversi minyak menjadi metil ester dapat ditentukan melalui persamaan 3.1.

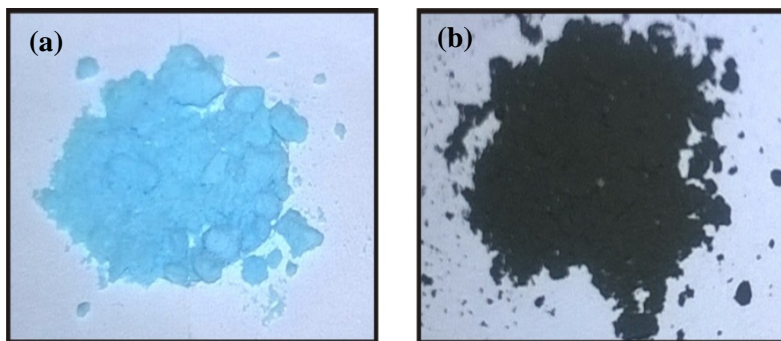
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil sintesis CuO

Katalis CuO merupakan katalis oksida logam. Katalis ini disintesis bertujuan untuk membandingkan aktivitasnya dengan katalis MgF_2 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Katalis CuO disiapkan dari prekursor CuSO_4 anhidrat. CuSO_4 anhidrat dilarutkan dalam aquades menghasilkan larutan biru muda.

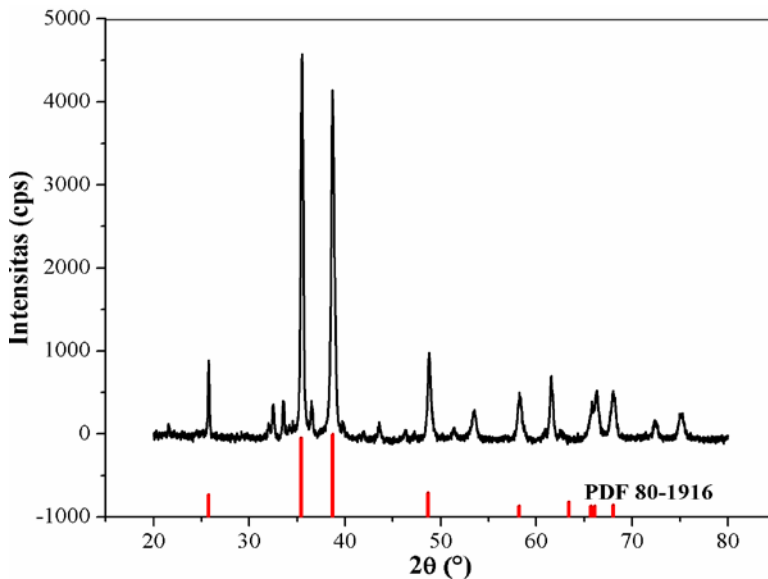
Berdasarkan MSDS yang diterbitkan oleh Mallinckrodt Baker, Inc, CuSO_4 anhidrat bersifat higroskopis. Hal ini memungkinkan adanya kandungan air kristal dalam padatan, sehingga aquades digunakan untuk melarutkan air kristal yang terdapat dalam CuSO_4 anhidrat. Untuk mendapatkan CuSO_4 yang bebas dari molekul air, larutan dipanaskan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$. CuSO_4 hasil pemanasan dikalsinasi pada suhu $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam menghasilkan serbuk hitam seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 (a)Padatan CuSO_4 setelah pengeringan, (b)Padatan CuO

Kalsinasi menyebabkan adanya modifikasi struktur senyawa (Perego, 1997). Pada CuSO_4 adanya kalsinasi

menyebabkan Ion sulfida tereduksi dan Cu berikatan dengan oksigen di udara. Chambers dkk. (1975) menyebutkan bahwa tembaga sulfat (CuSO_4) yang diberikan suhu tinggi akan membentuk Tembaga (II) oksida berwarna hitam dan tidak larut dalam air, sehingga dapat dinyatakan bahwa padatan hitam hasil kalsinasi merupakan Tembaga (II) Oksida (CuO). Struktur kristal padatan ini dikarakterisasi dengan difraktometer sinar X.



Gambar 4.2 Difraktogram CuO

Padatan hitam dikarakterisasi dengan XRD pada rentang 2θ sebesar $20-80^\circ$. Difraktogram XRD hasil karakterisasi ditampilkan pada Gambar 4.2. Difraktogram tersebut dicocokkan dengan semua *database* tembaga oksida yang ada pada *JCPDS-International Centre of Diffraction Data PCPDFWIN tahun 2001*. Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram paling cocok dengan database No PDF 80-1916 yang merupakan CuO dengan struktur *monoclinic* dengan tiga puncak 2θ yang tertinggi pada $25,76^\circ$; $35,52^\circ$; $38,68^\circ$; dan $48,72^\circ$.

4.2 Hasil preparasi larutan Cu^{2+}

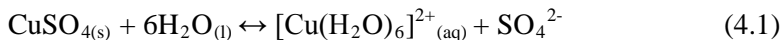
Preparasi larutan Cu^{2+} bertujuan untuk mengetahui konsentrasi larutan Cu^{2+} yang sebenarnya, karena larutan Cu^{2+} hasil preparasi akan digunakan sebagai larutan induk pada sintesis katalis doping Cu dalam MgF_2 . Hal ini perlu dilakukan karena CuSO_4 anhidrat bersifat higroskopis, sehingga dari penimbangan yang dilakukan masih terdapat kesalahan untuk konsentrasi Cu di dalamnya. Larutan Cu^{2+} dipreparasi dari padatan CuSO_4 anhidrat. Padatan CuSO_4 anhidrat dilarutkan dengan aquades. Jumlah pelarut harus diperhitungkan karena jumlah pelarut dapat mempengaruhi pembentukan gel saat sintesis katalis. Pelarut yang berlebih menyebabkan gel sulit terbentuk (Karlin, 2002). Oleh karena itu pelarut yang digunakan harus sesedikit mungkin, tetapi masih mampu untuk menjadi larutan homogen. Jumlah massa CuSO_4 yang dilarutkan dalam aquades ditentukan melalui perhitungan untuk kebutuhan total katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ yang ditampilkan pada lampiran F. Prekursor CuSO_4 anhidrat yang telah larut dalam aquades menghasilkan larutan biru muda yang ditunjukkan pada Gambar 4.3.



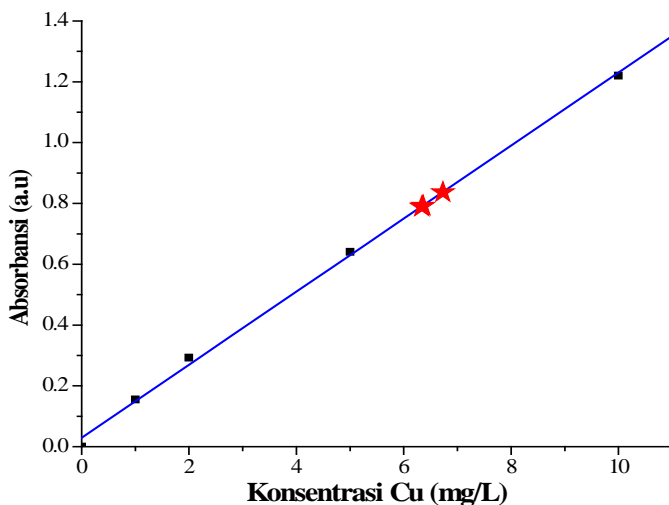
Gambar 4.3 Larutan induk Cu^{2+}

Menurut Chamber dkk (1975) saat CuSO_4 anhidrat dilarutkan dalam air, kation Cu^{2+} dikelilingi oleh molekul H_2O yang membentuk kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ berwarna biru muda.

Jadi, larutan induk Cu merupakan larutan kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Reaksi pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ditampilkan pada persamaan 4.1.



Larutan Cu^{2+} kemudian dianalisis dengan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk mengetahui konsentrasi Cu. Hasil pengukuran absorbansi dengan AAS, diperoleh grafik yang ditampilkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Kurva Konsentrasi larutan induk Cu. (★) Larutan induk Cu. (—■—) Standard kalibrasi

Kurva kalibrasi dibuat untuk memastikan bahwa pengukuran sampel sudah benar. Persamaan garis linear yang diperoleh dari Gambar 4.4 adalah $y = 0,12012x + 0,02931$ dengan $R = 0,99912$. Hasil perhitungan dengan persamaan garis linear kurva kalibrasi dan faktor pengenceran diperoleh konsentrasi

larutan induk sebesar 6,338 mg/L. Penentuan konsentrasi larutan induk Cu ditampilkan lebih detail pada lampiran F. Berdasarkan hasil pengukuran dengan AAS didapatkan bahwa konsentrasi larutan Cu^{2+} sebesar 79225 mg/L.

Tabel 4.1 Kebutuhan prekursor untuk sintesis katalis.

Katalis	Kebutuhan	
	Magnesium nitrat (g)	Larutan Cu^{2+} (mL)
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$	2,96	0,24
$\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$	2,84	0,47
$\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,10}\text{F}_2$	2,61	0,91
$\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$	2,39	1,32
Total	10,81	2,94

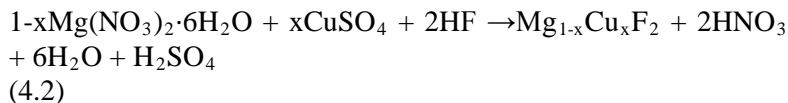
Larutan induk yang telah diketahui konsentrasinya dapat digunakan untuk sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Kebutuhan larutan induk dan prekursor lainnya untuk sintesis katalis doping yang dihitung sesuai dengan perbandingan mol stoikiometrinya ditampilkan pada Tabel 4.1. Sedangkan untuk kebutuhan Hidrogen Fluorida (HF) sebesar 13,11 mL dan etanol sebesar 6 mL.

4.3 Hasil sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ disintesis dengan metode sol-gel. Metode ini dapat menghasilkan katalis dengan homogenitas yang tinggi, suhu yang digunakan rendah, dan jika ada zat yang ingin ditambahkan, penambahannya mudah dilakukan (Lambert dkk., 1998). Metode sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dilakukan seperti yang pernah dilakukan oleh Murwani dkk. (2004).

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ ($x = 0,25; 0,5; 0,1; 0,15$) disintesis dengan cara doping Cu ke dalam sistem MgF_2 . Doping Cu ke

dalam MgF_2 dilakukan dengan cara pencampuran prekursor magnesium nitrat pentahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), larutan Cu^{2+} dalam pelarut etanol. Etanol dipilih sebagai pelarut karena memiliki titik didih $78,5^\circ\text{C}$ sehingga tidak mudah menguap pada suhu ruang dan dapat melarutkan semua prekursor. Agar campuran larut sempurna, campuran diaduk dengan pengaduk magnet dan menghasilkan campuran berwarna biru. Semakin besar konsentrasi Cu semakin kuat intensitas warna campuran. Hidrogen Fluorida (HF) ditambahkan dalam larutan biru sambil diaduk. Reaksi yang terjadi ditampilkan pada persamaan 4.1.

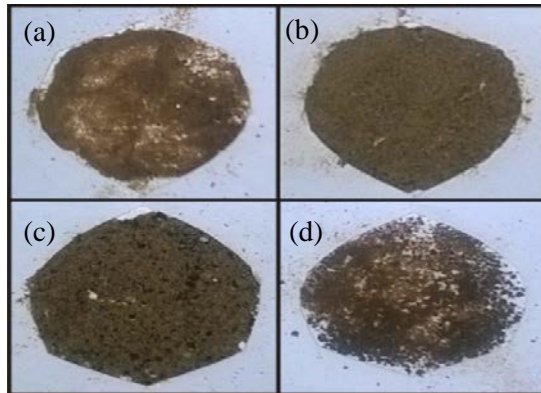


Penambahan HF menyebabkan larutan menjadi keruh, hal ini menandakan sol telah terbentuk. Menurut Karlin (2002) sol terbentuk akibat adanya reaksi hidrolisis dan kondensasi dalam larutan. Setelah pengadukan terus-menerus, larutan menjadi kental dan kekeruhan berkurang. Perubahan ini merupakan indikator bahwa gel sudah terbentuk. Intensitas warna gel semakin tinggi dengan bertambahnya jumlah mol Cu. Gel diperam (*aging*) agar terbentuk gel padat. Proses pemeraman menghasilkan struktur gel yang lebih stabil (Murzin dan Salmi, 2005).

Setelah proses pemeraman berakhir, sisa prekursor dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa prekursor yang tidak bereaksi. Gel yang telah bersih dari sisa prekursor, dikeringkan hingga terbentuk xerogel.

Setelah proses pengeringan (*drying*), dilakukan proses kalsinasi. Kalsinasi bertujuan untuk mereduksi zat sisa prekursor yang tidak lepas pada padatan saat proses *drying*. Padatan dikalsinasi pada suhu 400°C . Setelah proses kalsinasi, diperoleh katalis coklat kehitaman seperti yang ditampilkan pada Gambar

4.5 Semakin besar jumlah mol Cu yang terdoping dalam MgF_2 , semakin gelap intensitas warna katalis.

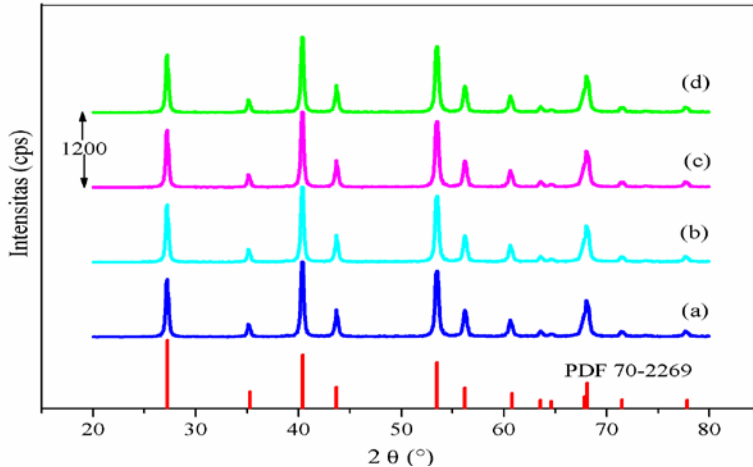


Gambar 4.5 Padatan hasil kalsinasi : (a) $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$, (b) $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$, (d) $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$

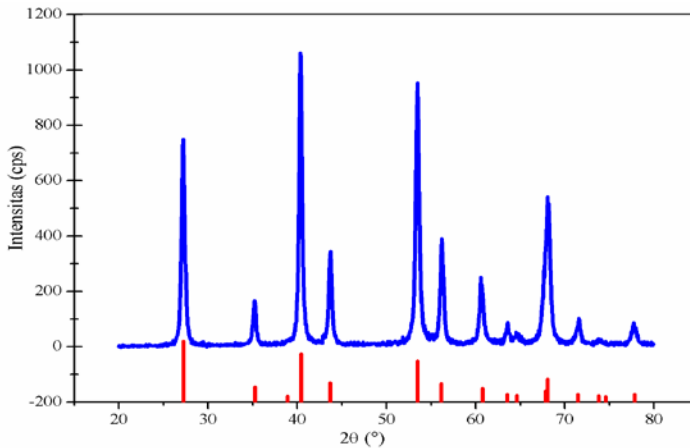
Katalis hasil kalsinasi, dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD pada rentang $20\text{--}80^\circ$. Difraktogram katalis doping Cu dalam MgF_2 dicocokkan dengan database MgF_2 dari *database JCPDS-International Centre of Diffraction Data PCPDFWIN tahun 2001*, karena struktur utama katalis doping adalah MgF_2 . Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram semua katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan $x=0,025; 0,05; 0,10; \text{ dan } 0,15$ cocok dengan puncak yang dimiliki oleh database MgF_2 dengan database PDF No.70-2269. Database dengan No PDF 70-2269 merupakan MgF_2 dengan struktur tetragonal. Hasil tersebut sesuai dengan literatur (Siddiq, 2013) yang ditunjukkan bahwa puncak difraktogram MgF_2 terdapat pada 2θ $27,3; 40,5; 53,6^\circ; \text{ dan } 68,07^\circ$.

Hasil pencocokan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan MgF_2 menunjukkan adanya pergeseran nilai 2θ pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Hal ini menunjukkan bahwa logam Cu berhasil terdoping dalam MgF_2 . Selain dicocokkan dengan MgF_2 , katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dicocokkan dengan puncak MgO dan CuO . Puncak MgO

dicocokkan dengan PDF No.77-217 dan CuO dicocokkan dengan PDF No. 80-1916. Dari hasil pencocokkan menunjukkan bahwa dalam katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ tidak ditemukan puncak MgO dan CuO, hal ini menunjukkan bahwa logam Cu terdoping sempurna dalam sistem MgF_2 .

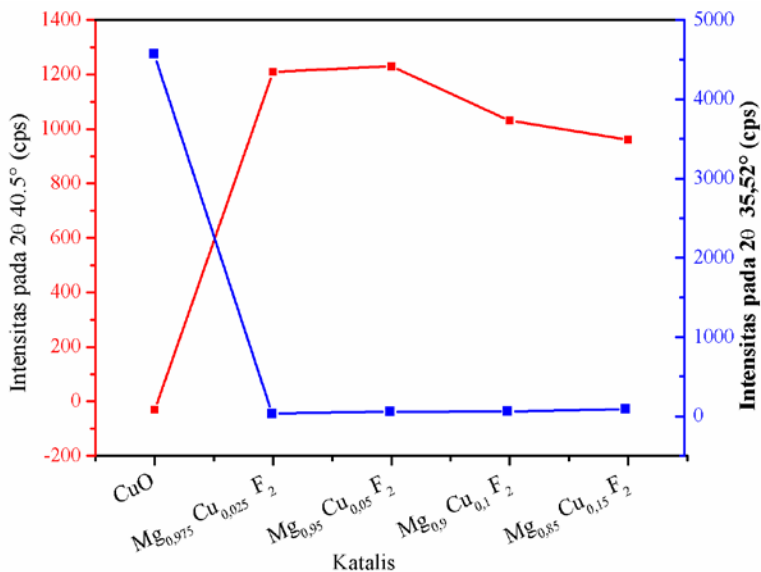


Gambar 4.6 Difraktogram XRD: (a) $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2$, (b) $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2$, (d) $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$



Gambar 4.7 Difraktogram Katalis MgF_2 , (—) Difraktogram MgF_2 , (—) Difraktogram MgF_2 PDF 70-2269, (Siddiq, 2013)

Puncak difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ muncul pada 2θ yang hampir sama dengan puncak katalis MgF_2 seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.7. Pada penelitian yang telah dilakukan oleh Chaoquan Hu dkk (2009) menyebutkan bahwa doping logam mempengaruhi struktur kristal katalis dalam jumlah mol tertentu. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah mol logam Cu yang terdoping dalam katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ tidak mempengaruhi struktur kristal MgF_2 , atau dapat dinyatakan bahwa doping logam masih pada konsentrasi yang dapat ditoleransi oleh struktur MgF_2 .



Gambar 4.8 (μ)Intensitas katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ terhadap 2θ $40,5^\circ$ merupakan puncak tertinggi MgF_2 , dan (β) terhadap 2θ $38,74^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi CuO.

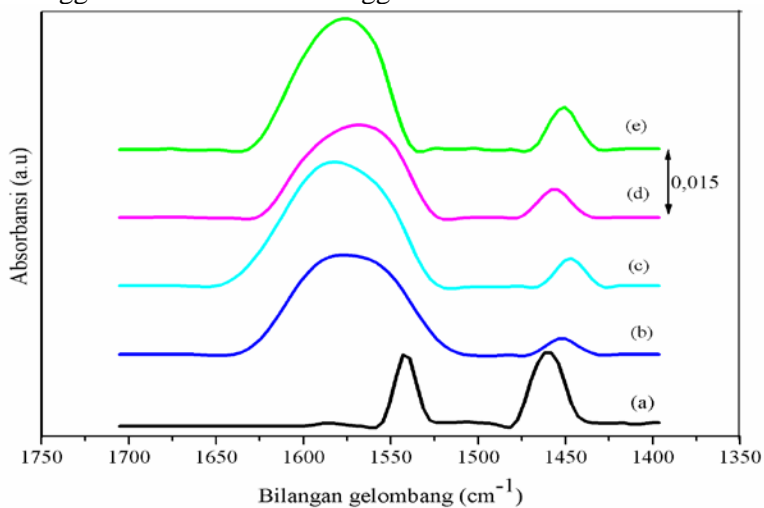
Berdasarkan grafik yang ditunjukkan pada Gambar 4.8, kristalinitas katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ mengalami penurunan dengan bertambahnya konsentrasi Cu dalam sistem MgF_2 , hal ini ditunjukkan dengan adanya penurunan intensitas $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ pada 2θ $40,5^\circ$ yang merupakan puncak dari MgF_2 . Sedangkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ tidak memunculkan puncak pada intensitas tertinggi katalis CuO, sehingga dapat dinyatakan bahwa logam Cu berhasil terdoping dalam sistem MgF_2 .

4.4 Hasil Penentuan Keasaman dengan Piridin-FTIR

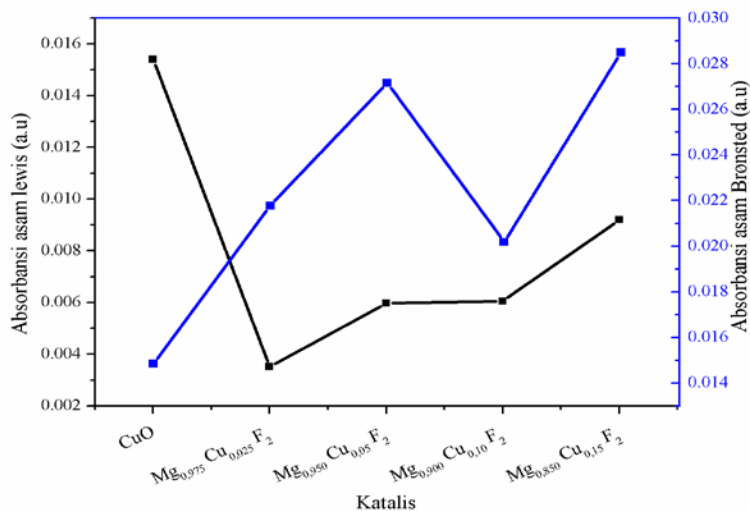
Sifat keasaman katalis ditentukan dengan Piridin-FTIR. Metode ini dapat menentukan asam Lewis dan Brønsted dalam katalis. Piridin merupakan basa kuat yang dapat menunjukkan sifat keasamaan katalis. Katalis yang bersifat asam akan mengabsorpsi piridin yang bersifat basa. Vibrasi piridin pada FTIR yang teradsorpsi adalah pyL (asam Lewis) dan ion piridinium PyH^+ (asam Brønsted) (Layman, 2003). Katalis ditentukan keasamannya pada rentang bilangan gelombang $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan untuk asam lewis ditunjukkan pada bilangan gelombang antara $1455\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, asam Brønsted ditunjukkan pada bilangan gelombang $1630\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, pada bilangan gelombang 1490 cm^{-1} merupakan gabungan dari asam Brønsted dan Lewis (Viera dkk., 2013).

Spektra FTIR pada Gambar 4.9 merupakan spektra FTIR dari katalis CuO dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Pada katalis CuO, terdapat pita serapan pada bilangan gelombang antara $1455\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ dan antara $1550\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, hal ini menunjukkan bahwa katalis CuO memiliki sifat asam Lewis dan Brønsted. Begitu juga dengan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$, asam Brønsted muncul disekitar $1630\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, dan asam lewis muncul disekitar $1455\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Pada bilangan gelombang 1490 cm^{-1} tidak terdapat pita serapan yang dimunculkan oleh katalis artinya katalis tidak memiliki sifat gabungan asam Brønsted dan Lewis. Pada daerah asam Brønsted, muncul puncak yang lebar untuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$. Kemungkinan hal ini disebabkan oleh adanya air yang diserap

oleh katalis karena kondisi lingkungan yang beriklim tropis sehingga kelembaban udara tinggi.



Gambar 4.9 Spektra FTIR keasaman katalis : (a) CuO, (b) $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{F}_2$, (c) $\text{Mg}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{F}_2$, (d) $\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_2$, (e) $\text{Mg}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{F}_2$



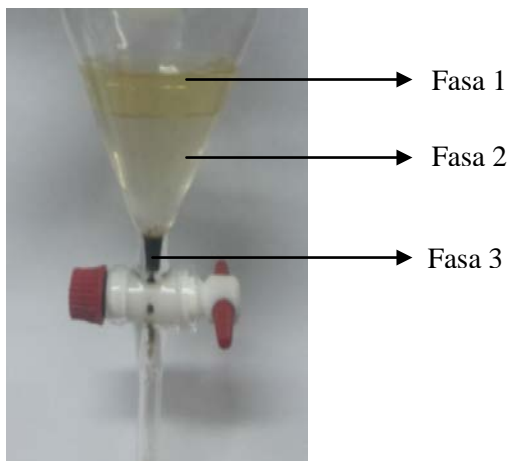
Gambar 4.10 Grafik keasaman katalis : (—) keasaman Bønsted, dan (—) dan Keasaman Lewis.

Berdasarkan Gambar 4.10, katalis CuO memiliki keasaman lebih tinggi pada asam Lewis dibandingkan katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$. Selain itu, ditunjukkan pula adanya kecenderungan pada puncak asam Brønsted dan Lewis semakin tinggi dengan semakin besarnya doping logam Cu dalam MgF_2 . Hal ini menunjukkan bahwa tingkat keasaman katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ meningkat dengan bertambahnya jumlah logam Cu yang terdoping dalam sistem MgF_2 . Sehingga, dapat diurutkan tingkat keasaman katalis dari yang terbesar adalah $CuO > Mg_{0,85}Cu_{0,15}F_2 > Mg_{0,9}Cu_{0,1}F_2 > Mg_{0,95}Cu_{0,05}F_2 > Mg_{0,975}Cu_{0,025}F_2$.

4.5 Hasil uji katalisis pada reaksi sintesis metil ester

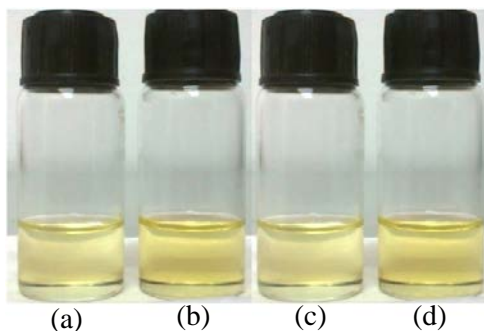
Sintesis metil ester dilakukan untuk mengetahui kinerja katalis hasil sintesis yaitu CuO dan $Mg_{1-x}Cu_xF_2$. Katalis CuO dan $Mg_{1-x}Cu_xF_2$ merupakan katalis heterogen asam. Semwal dkk (2011) menyebutkan bahwa katalis heterogen asam merupakan salah satu katalis yang berpotensi untuk produksi metil ester.

Metil ester terbentuk dari hasil reaksi antara RPO dan metanol dengan bantuan katalis. RPO yang digunakan adalah RPO dengan kadar asam lemak bebas (FFA) sebesar 0,05%. Reaksi yang berlangsung merupakan reaksi transesterifikasi karena kadar asam lemak bebas minyak RPO sangat kecil yaitu 0,05%. Reaksi dijalankan selama 5 jam pada suhu 150 °C sesuai kondisi optimum yang dilakukan oleh Siddiq (2014). Hasil reaksi antara RPO dan metanol adalah metil ester dan gliserol. Setelah itu produk diekstrak dengan n-heksana agar didapatkan produk metil ester yang pekat. Senyawa n-heksana digunakan sebagai agen pengekstrak karena n-heksana dapat memisahkan metil ester dengan gliserol. Selain itu, n-heksana penguapannya mudah (sciencelab, 2005).



Gambar 4.11 Pemisahan metil ester dalam corong pisah

Gambar 4.11 merupakan produk sintesis yang diekstrak dengan n-heksana menghasilkan 3 fasa. Fasa 1 yang berwarna kuning merupakan metil ester karena saat diuji dengan n-heksana cairan tersebut dapat larut dalam n-heksana. Fasa 2 merupakan sisa metanol dan gliserol. Sedangkan fasa 3 merupakan katalis.



Gambar 4.12 Produk metil ester hasil aktivitas dari katalis dengan doping Cu sebesar : (a) 0,025 mol; (b) 0,05; (c) 0,10 mol; dan (d) 0,15 mol.

Metil ester yang telah dipisahkan berwarna kuning kemudian dipekatkan menghasilkan metil ester pekat seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.12. Selanjutnya metil ester hasil pemekatan dianalisis dengan instrument *Gas chromatography* (GC).

Metil ester yang telah disintesis dengan bantuan katalis selanjutnya dianalisis dengan Kromatografi Gas. Kandungan metil ester yang dianalisis dengan kromatografi gas adalah asam palmitat dan asam stearat dengan standard internal asam heptadekanoat yang kemudian diperoleh data berupa luas area.

Luas area dari kromatogram dikoreksi karena penambahan jumlah heptadekanoat pada setiap injeksi sampel ke Kromatografi Gas berbeda. Selanjutnya dilakukan pembuatan kurva kalibrasi untuk standar palmitat dan stearat. Kurva kalibrasi berupa hubungan antara konsentrasi metil ester dalam satuan mg/mL sebagai sumbu X dan luas area sebagai sumbu Y. Harvey (2000) menyebutkan bahwa kalibrasi yang baik mempunyai $0,9 < R^2 > 1$. Hasil kurva kalibrasi ditampilkan di lampiran C.

Kurva kalibrasi standart mempunyai persamaan palmitat, $y = 9306x + 7900$ dan persamaan Dari standard stearat $y = 10750x - 600$. Hasil kalibrasi ini kemudian digunakan untuk menentukan konsentrasi palmitat dan stearat dalam metil ester. Konsentrasi palmitat dan stearat yang telah diketahui, dapat digunakan untuk menentukan besarnya konversi palmitat dan stearat di dalam metil ester. Konversi palmitat dan stearat ditentukan dengan persamaan 3.1. Tabel 4.2 merupakan hasil konversi asam palmitat dan asam stearat metil ester oleh katalis dan disajikan dalam bentuk diagram batang yang ditampilkan pada Gambar 4.12.

Tabel 4.2 Konversi palmitat dan stearat dari katalis

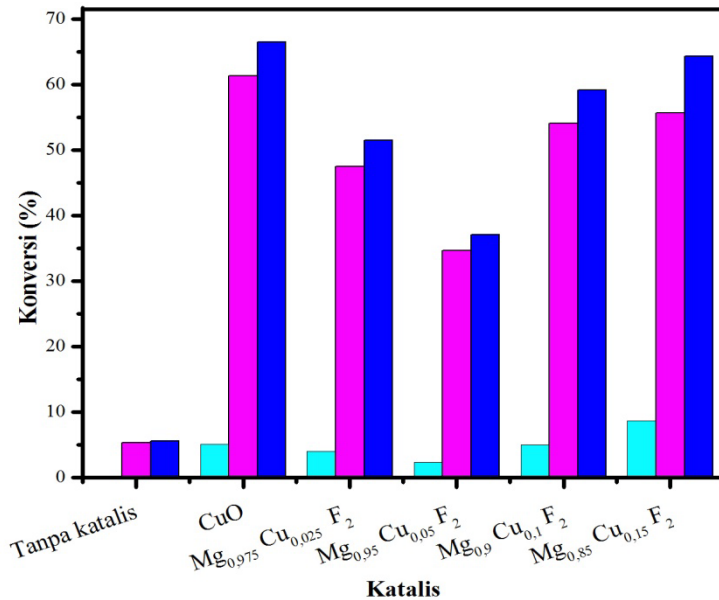
Sampel	Konversi (%)		
	Palmitat	Stearat	Total
Tanpa katalis	0,22	5,39	5,61
CuO	5,13	61,32	66,45
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F ₂	4,00	47,51	51,51
Mg _{0,95} Cu _{0,05} F ₂	2,39	34,71	37,10
Mg _{0,9} Cu _{0,15} F ₂	5,07	54,12	59,18
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F ₂	8,66	55,70	64,35

Konversi total tertinggi dimiliki oleh katalis CuO sebesar 66,45% yang merupakan penjumlahan konversi palmitat dan stearat, sedangkan untuk katalis doping yang memiliki konversi tertinggi adalah Mg_{0,85}Cu_{0,15}F₂. Katalis CuO memiliki konversi yang tinggi sesuai dengan penelitian bahwa katalis logam oksida memiliki aktivitas yang sangat baik pada beberapa reaksi organik (Zhu dkk., (2012); Ferrandon, (2011)).

Hasil perhitungan konversi asam palmitat dan stearat ditampilkan dalam bentuk diagram batang seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.13. Pada diagram batang ditunjukkan bahwa katalis yang memiliki konversi tertinggi diantara katalis Mg_{1-x}Cu_xF₂ adalah katalis Mg_{0,85}Cu_{0,15}F₂ sebesar 64,35%. Adapun konversi dari katalis Mg_{0,975}Cu_{0,025}F₂ dan Mg_{0,95}Cu_{0,05}F₂ hanya menghasilkan konversi dalam jumlah sedikit. Menurut penelitian Park dkk. (2014) menyatakan bahwa doping logam Cu pada konsentrasi tertentu dalam CeO₂ mengakibatkan penurunan aktivitas katalisis.

Diagram batang yang ditampilkan pada Gambar 4.13 menunjukkan adanya kecenderungan bahwa semakin besar doping Cu yang dalam MgF₂ atau besarnya x dalam Mg_{1-x}Cu_xF₂ semakin besar konversi yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan

penelitian yang dilakukan oleh Dziembaj dkk. (2011) bahwa banyaknya doping logam dalam katalis dapat meningkatkan aktivitas katalisis.



Gambar 4.13 Konversi katalis : ()Palmitat, () Stearat, ()Total

Jika dikorelasikan dengan kristalinitas (dalam hal ini intensitas puncak 2 θ tertentu dari difraktogram), kristalinitas katalis semakin turun pada 2 θ 40,5° dengan bertambahnya logam Cu yang terdoping dalam MgF₂, sedangkan konversi yang dihasilkan cenderung meningkat dengan bertambahnya doping logam dalam MgF₂. Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa kristalinitas atau intensitas pada puncak pada 2 θ 40,5° berbanding terbalik dengan konversi yang dihasilkan.

Jika dikorelasikan dengan keasamaan, katalis memiliki keasamaan yang tinggi baik Brønsted maupun Lewis dengan

bertambahnya doping logam Cu dalam MgF_2 . Seiring dengan semakin tingginya konversi dapat dinyatakan bahwa keasaman berbanding lurus dengan hasil konversi, hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Serio dkk. (2008) bahwa keasaman dapat meningkatkan aktivitas katalis.

Jika diurutkan hasil yang didapatkan dari proses sintesis metil ester maka dari yang terbesar ke yang terkecil secara berturut-turut adalah $\text{CuO} > \text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2 > \text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_2 > \text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_2 > \text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_2$.

Hasil keseluruhan katalisis menunjukkan bahwa katalis CuO merupakan katalis yang baik untuk sintesis metil ester dari RPO dengan metanol. Selain itu, konversi palmitat dan stearat pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dipengaruhi oleh jumlah doping Cu dalam katalis MgF_2 .

Katalis dalam penelitian ini berperan sebagai sisi aktif tempat dimana oksigen dari trigliserida dan oksigen dari metanol teradsorpsi yang kemudian terbentuk molekul teraktivasi. Kedua molekul yang teraktivasi ini kemudian bereaksi membentuk metil ester seperti yang telah dijelaskan dalam bab 2. Pada mekanisme tersebut terlihat bahwa sisi asam katalis sangat berperan dalam pembentukan molekul teraktivasi yang menyebabkan ikatan yang ada dalam reaktan akan mudah putus, dengan demikian juga ikatan baru semakin mudah terbentuk sehingga diperoleh produk reaksi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ dengan $x = 0,025; 0,05; 0,1; \text{ dan } 0,15$ mol dapat disintesis dengan metode sol-gel. Berdasarkan karakterisasi dengan XRD bahwa struktur katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_2$ masih dapat ditoleransi oleh struktur katalis MgF_2 , yaitu tetragonal. Adanya pergeseran nilai 2θ pada struktur katalis Cu yang terdoping dalam MgF_2 menunjukkan bahwa doping Cu dalam MgF_2 telah berhasil. Konversi minyak menjadi metil ester dipengaruhi oleh kristalinitas dan keasaman katalis. Hasil konversi berbanding terbalik dengan kristalinitas, dan hasil konversi sebanding dengan keasaman katalis. Konversi metil ester total (metil palmitat dan metil stearat) tertinggi terdapat pada katalis CuO dan $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_2$ yaitu 66,45 dan 64,35 %.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dikaji lebih lanjut mengenai mekanisme reaksi pada katalis tersebut sehingga dapat dirancang katalis dengan konversi yang lebih tinggi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”